

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

- 1.a) the first and the second main front face -- having -- the thickness -- almost -- the whole -- continuing -- incubation heat curing -- a sexual feeling -- offering the divided hardenability sheet material which changes including a pressure-welding adhesive and expresses a pressure sensitive adhesive property in main front faces for a start -- b) main front faces for a start [ of a sheet material ], with the second front face of a sheet material exposed So that a mass flow controlled by the parenchyma top thickness direction of a sheet material may be attained at contacting and pasting a permanency base material or a provisional base material and the beginning of c This sheet material is hardened on parenchyma top heat curing and parenchyma. The second front face of a sheet material, In pasting up offering smooth transition on parenchyma between the permanency base materials or provisional base materials which were pasted up on it, and d hardening sheet material on a provisional base material How to give the topography description or the protection description to the permanency base material which consists of processes of fixing main front faces to a permanency base material for a start [ of a sheet material ] after removing said hardening sheet material from said base material.
2. Approach according to claim 1 accompanied by above-mentioned process b contacting and pasting up main front faces on permanency base material for a start [ of a sheet material ].
3. Approach according to claim 1 attained because above-mentioned process c heats sheet material.
4. Approach according to claim 3 above-mentioned process c heats sheet material to sufficient temperature to lower the elastic modulus, and is attained by heating sheet material to higher temperature after enabling mass flow by which it was controlled by that cause, consequently hardens sheet material on parenchyma top heat curing and parenchyma.
5. before Process c -- the [ of a sheet material ] -- the approach according to claim 1 of changing including further the process which paints 2 main front faces.
6. after Process c -- the [ of a sheet material ] -- the approach according to claim 1 of changing including further the process which paints 2 main front faces.
7. Approach according to claim 1 thermosetting sensible-heat adhesives express sensible-heat adhesion property with room temperature.
8. -- a sheet material -- the parenchyma top whole of the thickness -- continuing -- heat curing -- a sexual feeling -- the approach according to claim 1 of changing including hot glue.
9. heat curing -- a sexual feeling -- the approach according to claim 1 hot glue changes including the photochemical-reaction product of the start ingredient which consists of the prepolymer which changes including i acrylic ester or methacrylic ester or monomer syrup, an ii epoxy resin, an iii photopolymerization initiator, and a thermal activation curing agent for iv epoxy resins.
10. The approach according to claim 9 a start ingredient changes including a chain transfer agent further.
11. the prepolymer of which heat-curing agent sensible-heat adhesives consist including the alkyl acrylate or methacrylate by which a alkyl group is constituted from about 4-12 carbon atoms or the monomer syrup 100 weight section, the b epoxy resin 25 - the 120 weight sections, c photopolymerization initiator 0.01 - 5 weight sections, and d -- the approach according to claim 9 of changing including the photochemical-reaction product of the start ingredient which consists of a thermal activation curing agent 0.1 for said epoxy resins - the 20 weight sections.

12. The approach according to claim 11 a prepolymer or monomer syrup changes including further alkyl acrylate or methacrylate, and the strengthening monomer that may be copolymerized.
13. The approach according to claim 12 chosen from the group which a strengthening monomer becomes from an acrylic acid, isobornyl acrylate, N-vinyl caprolactam, N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl piperidone, N,N-dimethylacrylamide, and acrylonitrile.
14. The approach according to claim 9 a prepolymer or monomer syrup changes including an epoxy functionality monomer further.
15. The approach according to claim 14 chosen from the group which an epoxy functionality monomer becomes from glycidyl methacrylate and GURIJISHIJIRU acrylate.
16. A prepolymer or monomer syrup is alkyl acrylate or methacrylate 50 [ about ] - the about 98 weight section, and the approach according to claim 12 of changing including the strengthening monomer 50 [ about ] - the about 5 weight section similarly.
17. The approach according to claim 11 chosen from the group which an epoxy resin becomes from a phenol system epoxy resin, a bisphenol system epoxy resin, a hydrogenation epoxy resin, an aliphatic series epoxy resin, and a halogenation epoxy resin.
18. The approach according to claim 11 a start ingredient changes including a chain transfer agent further.
19. Approach according to claim 1 a sheet material is the gestalt of an emblem, a badge, or an ornament element, and a permanency base material is the metal by which the under coat was carried out or an under coat is not carried out.
20. Approach according to claim 1 a sheet material is the gestalt of a tape and is the metal with which the under coat of the permanency base material was carried out, or an under coat is not carried out.
21. The approach according to claim 1 a permanency base material is the metal part by which the under coat of the automobile car body was carried out, or an under coat is not carried out.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

the topography forming method Cross-reference about related application related application -- the [ international patent application ] -- they are PCT/US 93/No. 03469, the international patent application public presentation 93rd / No. 23487 (open day 1993 year 11 month 25 day).

Field of invention This invention relates to the approach of giving the topography description to a base material.

background of invention incubation heat curing which grows into U.S. Pat. No. 5,086,088 including an acrylate pressure sensitive adhesive and the epoxy resin which gives heat-curing KYUA -- a sexual feeling -- the pressure-welding adhesive composition is indicated. The adhesives constituent is indicated noting that it is useful, although a roof formation article is fixed to the car body of an automobile.

outline of invention It changes including a pressure-welding adhesive. this invention -- a first and the second main front face -- having -- the thickness -- almost -- the whole -- continuing -- incubation heat curing -- a sexual feeling -- Main front faces for a start [ of offering the divided hardenability sheet material which expresses a pressure sensitive adhesive property in main front faces for a start, and b sheet material ], with [ and ] the second front face of a sheet material exposed Contacting and pasting a permanency base material or a provisional base material and the start of c So that a mass flow controlled by the parenchyma top thickness direction of a sheet material may be attained This sheet material is hardened on parenchyma top heat curing and parenchyma. The second front face of a sheet material, In pasting up offering smooth transition on parenchyma between the permanency base materials or provisional base materials which were pasted up on it, and d hardening sheet material on a provisional base material After removing said hardening sheet material from said base material, the new method of giving the topography description or the protection description to the permanency base material which consists of processes of fixing main front faces to a permanency base material for a start [ of a sheet material ] (for example, adhesion) is offered.

In a desirable approach, a sheet material is pasted up on a permanency base material on a first stage story.

Applying a sheet material to the metaled components for automobiles or metaled car body which has not carried out or carried out the under coat of the under coat, and carrying out the seal of the metal components, or especially giving an ornament element like an emblem, a badge, or trimming understands that the approach of this invention is useful. The obtained lamination has the hardened smooth sheet material compared with a base material, and since it supplements or there is aesthetics and it suits with the remaining part of an automobile, since a roundish edge is expressed, it may be ornamented so that it may be wished by paint or the option.

another application approach of this invention comes out in manufacture of the indicator adhered to a permanency front face etc. after that using adhesives different from the sheet material used for producing an indicator or other goods.

detailed description the sheet material used by the approach of this invention -- incubation heat curing -- a sexual feeling -- it changes including hot glue. "Sensible-heat adhesives" means that adhesives express a sensible-heat adhesion property with the temperature which contacts a sheet material to a permanency base material or a provisional base material in the process b of the approach of this invention. Generally, the temperature which the above-mentioned process takes is

between a room temperature - 400 degrees F of abbreviation. It is desirable that adhesives express a pressure-sensitive adhesion property with the room temperature of about 22 degrees C in fact. It is desirable to become adhesiveness in the specific use whose initial adhesion to a base material is not desirable, by the ability replacing a sheet, if it heats after that, although a sheet does not have adhesiveness at a room temperature.

heat curing included in a sheet material -- a sexual feeling -- if a controlled flow in the edge of a sheet material is possible, an elastic modulus falls, and it seems to bring about smooth transition Rhine between the exposure front face of a sheet material, and the base material pasted up on it, if the presentation of hot glue is used by the approach of this invention "A controlled flow" means that there is no substantial change in x- of the sheet material which expresses main front faces for a start, and the dimension of y-flat surface. Typically, a sheet material is an approach like punching, knife slitting, or laser slitting, is formed in a desired configuration and a desired dimension, and brings about clear transition Rhine. After a flow by which the \*\*\*\* was controlled arises, \*\*\*\*\* or bridge formation chemicals is activated and a sheet material and the sensible-heat adhesives in it are hardened. Being accompanied by such hardening may be losing the sensible-heat adhesive property of a sheet material altogether on parenchyma. In the desirable approach of this invention, a controlled mass flow and a subsequent heat-curing (namely, hardening and/or bridge formation) reaction originate in heating a sheet material.

the sheet material used by the approach of this invention -- the thickness -- almost -- the whole -- continuing -- incubation heat curing -- a sexual feeling -- it changes including hot glue. Preferably, a sheet material covers the whole thickness and changes including adhesives.

heat curing -- a sexual feeling -- hot glue consists of photochemical-reaction products of the start ingredient which changes preferably including the prepolymer (namely, even syrup typically viscous [ between about 100-10,000cps ] carrying out a partial polymerization thing) which consists of i acrylic ester or methacrylic ester or monomer syrup, ii epoxy resin, an iii photopolymerization initiator, and the photoactivation curing agent for iv epoxy resins. The polymerization of such a constituent may be applied and carried out by various thickness including a for convenience comparatively thick cross section.

A photopolymerization nature prepolymer or monomer syrup contains a copolymeric strengthening comonomer by acrylic ester or methacrylic ester, and the case. Acrylic ester or methacrylic ester is the monofunctional acrylic ester or the methacrylic ester of alcohol of non-branching whose carbon numbers in an alcoholic radical are about 4 - abbreviation 12. As this kind of ester, n-butyl acrylate, hexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, octyl acrylate, iso octyl acrylate, decyl acrylate, and dodecylacrylate are mentioned. The mixture of ester may be used.

A copolymeric strengthening monomer is chosen from the group which consists of a monomer like an acrylic acid, isobornyl acrylate, N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl caprolactam, N-vinyl piperidine, N,N-dimethylacrylamide, and acrylonitrile preferably by request. The desirable strengthening monomer contains nitrogen like the nitrogen content monomer listed above. Generally, a strengthening monomer is chosen so that more highly than the homopolymer by which the glass transition point of the homopolymer prepared from this strengthening monomer was prepared from the used acrylic ester or methacrylic ester.

When a prepolymer or monomer syrup changes including both acrylic ester or methacrylic ester, and strengthening comonomer, generally acrylic ester or methacrylic ester is contained in the amount of the about 50 to 95 weight section, and a strengthening comonomer is contained in the relative amount of the about 50 to 5 weight section. This contractor can change the class and amount of a strengthening monomer, in order to acquire a desired sensible-heat adhesion property.

Together with acrylic ester or methacrylic ester, and a strengthening monomer, it is sometimes desirable as a start ingredient to use glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, or another epoxy functionality monomer with a request. Such an epoxy functionality monomer is preferably contained in the amount of the about 0.1 to 10 weight section per [ which is used ] monomer 100 weight section by request.

Another epoxy functionality oligomer useful as the charge of reinforcement or a bridging material is the epoxy addition product of 2-isocyanato ethyl methacrylate, and diglycidyl ether of bisphenol A. a useful reinforcement almost affects the melt flow rate of an ingredient -- \*\* -- the elastic modulus of

the constituent \*\* [ the constituent ] and hardened is reduced.

Strengthening of the hardened constituent may be influenced also by use of the silane which has a silanol group and the silane functional group which can react on the front face of the inorganic filler suitable for an epoxy group, the organic functional group which can react or a vinyl group, and a list.

The silane is usually marketed from various manufacturers of a large number including United States, Incorporated, Huels, (Huls America, Inc.). The mixture of a silane may be used. In a useful mode, the mixture of two sorts of silanes which have a different functional group can be used. For example, the first silane may contain the oxirane radical of an epoxy resin, and the functional group reacted to a selection target, and the second silane contains acrylate and the functional group which reacts. actual -- an after that and silica filler -- as a bridge formation component -- supplying -- heat curing -- a sexual feeling -- the epoxy phase and acrylate phase of hot glue can be combined. Thus, the blend of the silane marketed which acts is Huels. They are G6720 (epoxy silane) and Huels M8550 (methacrylate silane). Although a blend may be used by the ratio 1:1, it can adjust the amount of each silane to the acrylate under presentation, and an epoxy ratio.

It may also be attained that strengthening adds suitable polymer or copolymer to a constituent. A useful strengthening polymer and a useful copolymer have a glass transition point higher than about 25 degrees C. A polymer or a copolymer may dissolve an acrylate monomer. Some polymers can heat a polymer / acrylate monomer mixture, in order to form a solution. The example of a useful polymer is polyacetal like Pori (vinyl butyral), and the examples of a copolymer are methyl methacrylate / butyl methacrylate, poly ethyl methyl methacrylate, poly isobutyl methacrylate, etc. The suitable copolymer is marketed from loam - and - Haas (Rohm & Haas) as acryloid (Acryloid, trademark) B-66, acryloid B-60, and acryloid B-67..

Since a desirable polymer raises the adhesive property of the coating to a sheet, it it not only raises the modulus of elasticity of the hardened constituent, but is a polyvinyl butyral (PVB). Preferably, PVB has sufficient hydroxyl functionality to dissolve in an acrylate monomer. It turns out that the hydroxyl functionality between about 9 - 13% is useful. PVB may be used in the amount of the about ten to 120 section to the acrylate 100 section. Although the hyperviscosity of mixture is required for specific equipment and is obtained, it can use a higher amount. In order to raise strengthening, the desirable amount of PVB is between the about 20 to 80 sections per acrylate 100 section.

Pori (vinyl butyral) resin is the various grades which have various molecular weight etc., and is sold from Monsanto (Monsanto) with a trademark called BUTOVARU (Butvar, trademark). Although the resin of higher molecular weight is useful when it does not need a superfluous flow, with the structure where a more excellent melting flow is desired, lower molecular weight (less than [ namely, ] about 40,000) is useful. Pori (vinyl butyral) can be added in sufficient amount, and the adhesiveness of a sheet material can also be fallen or eliminated.

In sensible-heat adhesives, a useful acrylic copolymer is a very stable constituent. Since it is stable, the sheet material used by the approach of this invention may be given to heating conditions required to harden an epoxy resin, without decomposing the sensible-heat adhesion radical of a constituent. The sensible-heat adhesives of other classes experience adhesive partial or overall loss, and may make a sheet material exfoliate from a base material like [ for the structured division which pasted up the epoxy resin before the conditions (namely die length and a temperature up) taken to heat-harden ].

Furthermore, each of a photopolymerization nature acrylic, methacrylic prepolymers or monomer syrup, and photopolymerization nature polymers forms stable mixture with an epoxy resin.

An average of one or more useful epoxy resins per molecule may be preferably chosen from the group of the compound containing at least two epoxy groups. An epoxy resin is a liquid or a half-liquid at a room temperature preferably because of the handling purpose. The mixture of the resin of a liquid and a solid-state is the most desirable. As an example of representation, a phenol system epoxy resin, a bisphenol system epoxy resin, a hydrogenation bisphenol system epoxy resin, an aliphatic series epoxy resin, alicyclic, and a halogenation bisphenol system epoxy resin are mentioned. The mixture of an epoxy resin may be used.

As a desirable epoxy resin, it is diglycidyl ether of bisphenol A with which a bisphenol system epoxy resin is mentioned and the most desirable epoxy resin is formed of the reaction of bisphenol A and

epichlorohydrin. Generally an epoxy resin is contained in the amount of the about 25 to 120 weight section per prepolymer or monomer syrup 100 weight section.

The photoinitiator used for carrying out the polymerization of a prepolymer or the monomer syrup may be the usual free radical photoinitiator which can be activated by ultraviolet rays. The examples of the photoinitiator for which are suitable are 2 and 2-dimethoxy -1 and 2-bibenzyl-1-ON [Ciba-Geigy Corporation (Ciba-Geigy Corporation) IRUGAKYUA (Irgacure, trademark) 651]. Typically, a photoinitiator is used in the amount of the about 0.01 to 5 weight section per prepolymer or monomer syrup 100 weight section.

It adds in order to apply heat for a thermal activation curing agent and to harden an epoxy resin. Although what kind of thing is sufficient as a curing agent, it is an amine system curing agent preferably chosen from the group which consists of a dicyandiamide or a polyamine salt. It can obtain from various manufacturers (for example, [OMIKYUA made from Omikron chemical (Omicron Chemical) (Omicure, trademark) and horse mackerel KYUA made from the Ajinomoto chemistry (Ajinomoto Chemical) (Ajicure, trademark)]). a thermal activation curing agent -- typical -- per prepolymer or monomer syrup 100 weight section -- the about 0.1 to 20 weight section -- it is preferably used in the amount of 0.5 - 10 weight section. In order to attain hardening of an epoxy resin, enough curing agents should be used.

For example, since there are many troubles in the paint cycle for automobiles which can use a sheet material, that it is inadequate for hardening an epoxy resin completely has the heat with which a sheet material is exposed. In this case, since it can harden completely at lower temperature, or it can be completely hardened if resin is exposed to shorter time amount heat, it is sometimes advantageous to add an accelerator to a prepolymer blend. Since an imidazole and a urea derivative can prolong the life of the acrylic ingredient containing a non-hardened epoxy resin as shown in the following examples of this invention, although it is used as an accelerator in operation of this invention, they are especially desirable. The imidazole actually most desirable although it is used by this invention is toluene bisdimethyl urea at 2, 4-diamino-6-[2'-methyl imidazolyl-(1')] ethyl-s-triazine isocyanurate, a 2-phenyl-4-benzyl-5-hydroxymethyl imidazole, hexa kiss (imidazole) nickel phthalate and 2, 4-diamino-6[2'-methyl imidazolyl-(1')] ethyl-s-triazine, and a list. Typically, such an accelerator may be used in the amount to the about 20 weight section per prepolymer or monomer syrup 100 weight section.

in order to offer the sheet material which expresses desired flowability corresponding to heating -- heat curing -- a sexual feeling -- it is sometimes desirable to include a chain transfer agent in the start ingredient used for preparing hot glue It promotes that such inclusion obtains the acrylic polymer of lower molecular weight with larger molecular weight distribution.

When adding the poly caprolactone polyol to an incubation thermosetting sensible-heat adhesion acrylate-epoxy constituent raised the flowability of a constituent at the time of heat curing, it turned out similarly that the coating adhesive property in low temperature is improved.

What is indicated by U.S. Pat. No. 3,169,945 as useful poly caprolactone polyol (henceforth the poly caprolactones) in operation of this invention is mentioned, and it is included by this invention by reference. The desirable poly caprolactone polyol is the following structures. : HO-[(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>C(=O)-O] n-R-[O-C(=O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] n-OH (the alkylene group of bivalence and n of R are about 2-200 among a formula.)

It is come out and expressed. The useful commercial poly caprolactone polyol can come to hand by the trade name of a tone (Tone, trademark) from Union Carbide, Incorporated (Union Carbide, Inc.) as diol and a polymer.

The polyester polymer was also found by that it is a useful additive in operation of this invention. Desirable polyester has a carboxyl end group or a \*\*\*\* end group, and is polyester whose number average molecular weight is in between [ about 15,000 to 30,000 ] especially most preferably in between [ about 7,500 to 200,000 ] in-between [ about 10,000 to 50,000 ]. As for a polyester polymer, it is desirable that they are also a straight chain, saturation, and semicrystallinity copoly ester. As a suitable commercial copoly ester ingredient, Huels United States, Incorporated Dina Pol (Dynapol, trademark) S1402, Dina Pol S1358, Dina Pol S1227, Dina Pol S1229, Dina Pol S1359, and Dina Pol S1401 are mentioned.

As other useful ingredients which can be mixed into thermosetting sensible-heat adhesives, although

a filler, a pigment, fiber, textile fabrics and a nonwoven fabric, a foaming agent, an antioxidant, a stabilizing agent, a flame retarder, and a viscosity controlling agent are mentioned, it is not limited to these.

Strengthening a sheet material understands that especially a nonwoven fabric or the scrim ingredient woven coarsely is useful. It can form from the polymer fiber (for example, polyester, nylon, polypropylene, cellulose acetate, acetate, and those blends) which pastes up a nonwoven fabric on a sheet material. As for it, it is desirable that it is a comparatively thin (for example, about 0.005-about 0.1mm) ingredient. Although the useful thickness of a scrim ingredient is changeable depending on the thickness of a sheet material, typically, it is less than about 20% of the thickness of a sheet, and the thickness of a nonwoven fabric is less than 10% of the thickness of a sheet preferably. As stated below, the basic weight of the non-woven material used for the slot which carried out the trap of the air during association is about five to 20 g/cm<sup>2</sup> preferably. The non-woven material for which are suitable is a trade name of Mitsubishi Oil (Mitsubishi Petrochemical Co.) to SEREKKUSU (Cerex, trademark), and is marketed by the trade name of SHINTEKKUSU (Syntex, trademark) from Lee Moey, Incorporated (Reemay Inc.). A non-woven material may be included in a sheet material, or may be arranged on one field of a sheet material, or both sides.

Strengthening a sheet material found that long fiber, yarn, and a filament were also useful. The fiber diameter of desirable fiber is larger than 5 micrometers, and is less than [ of the thickness of a sheet material ] about 1/10. Fiber and a filament can be manufactured from polyester, nylon, SASSETETO, a cellulose, etc. The number of the fiber used and filaments changes depending on the amount of strengthening needed. The fiber which may be used, yarn, or the number of filaments may be changed even by about 1-2000 per width of face of 1cm. The fiber per width of face of 1cm or the number of filaments are actually the cost and the ease of dealing with it of a filament to about 1-200 range.

In the exposure temperature (namely, the oven paint hardening cycle or cold weather temperature to about 200 degrees C) of an application, the thermoplastic film which is dimensional stability is laminated in a sheet material, a very smooth front face is given and the thing of it can be carried out to paint. As a useful film, the polyimide film and biaxial extension polyester film of the range of about 0.05 - 0.25mm of abbreviation are preferably mentioned for thickness about 0.025 - 0.5mm of abbreviation.

The sheet material used for the approach of this invention is preferably prepared by carrying out preliminary mixing together with a photopolymerization nature monomer and a photopolymerization initiator. Then, the partial polymerization of the premix is carried out to the viscosity of the range of about 500 - 5,000cps of abbreviation, and the syrup which can be applied is obtained. Or a monomer can be mixed with a thixotropy agent like a pyrolysis hydrophilic-property silica, and the thickness which can be applied can be obtained. Then, before photopolymerizing other components like an epoxy resin and a thermal activation curing agent, they are added in syrup.

The above-mentioned constituent is applied on a flexible support web and the silicone separator which penetrates ultraviolet rays preferably, and a polymerization is carried out in an inactive ambient atmosphere (parenchyma top oxygen is not included) (for example, nitrogen-gas-atmosphere mind). U.S. Pat. No. 4,181,752 [Mertens et al. (Martens)] -- like a publication -- light -- an ambient atmosphere inactive enough can be attained by covering an activity enveloping layer with the plastic film which penetrates ultraviolet rays on parenchyma, and irradiating through this film in air (ultraviolet rays). Then, in the approach of this invention, when to use the obtained sheet material is desired, a liner is removed and obtained.

A nonwoven fabric is incorporable into a sheet material by arranging a non-woven material on a silicone separator, and applying a constituent on a nonwoven fabric. Fiber or a filament can also be made to include in a sheet material by placing on the syrup which covered fiber before the polymerization.

Or as long as it is fully adhesiveness, a nonwoven fabric and fiber, or a filament may be laminated in the sheet material finished using usual equipment like a nip roll that a sheet material pastes a nonwoven fabric or fiber. If a sheet material is not adhesiveness, it is laminable in a sheet material heating a sheet material and laminating a nonwoven fabric or fiber or by using the heated nip roll. When using heat, a sheet material must be maintained to the temperature below the heat-curing

temperature of a sheet material.

When a nonwoven fabric or fiber was pasted up on the surface of the sheet material, it was found that another advantage is given. If especially a sheet material is adhesiveness when applying a sheet material to the front face by which a seal is carried out, the trap of the air can be carried out between a sheet material and a front face. When heating a sheet material and heat-hardening, air expands and serves as air bubbles. If the applied sheet material is cooled, air bubbles will collapse and will leave an unseemly crater. When pasting up a fiber [ of a sheet material ], or nonwoven fabric side on a front face, the advantage which uses the nonwoven fabric or fiber pasted up on the outside front face of a sheet material is that a slot is given in order to miss the air which carried out the trap. Thereby, if a sheet material is heated, adhesives flow around fiber through a nonwoven fabric, and they will be combined with a front face, without making a crater.

A nonwoven fabric may be applied in order for some sheet materials to cover all sheet materials. The approach of this invention has use of industry top a large number. One useful approach is an automobile industry, is useful in the process which carries out the seal of the metal joint article of an automobile, and is acquired.

In this process, it carries out like an above-mentioned approach, and a sheet material is prepared first. Then, with the application of a sheet material, a seal is carried out on a joint article. In order to flow before a sheet material hardens, a perfect seal and perfect association are obtained. A surface appearance with aesthetics is attained as a result of the flow by which the edge of a sheet material was controlled. Then, in order to harmonize the exposure front face of the hardened sheet material with an automobile car body, it paints or may be ornamented with an option.

another use of the approach of this invention comes out in application of the emblem or badge to a front face like an automobile car body, or an ornament element. The example of an emblem or a badge is an automobile manufacturer's LOGO. The example of an ornament element is trimming which gives protection to an under coat metal base, without needing complicated metal punching for raising and emphasizing the bend of an automobile car body, and acquiring a configuration. A sheet material is first cast by such approach in the configuration of a desired emblem, a badge, or an ornament element by extruding-die cutting etc. By it, operation of the approach of this invention confers an emblem or a badge satisfied with the aesthetic appreciation target which has smooth transition Rhine to the combined front face.

In still more nearly another application of the approach of this invention, the base material on which a sheet material is pasted up first is a provisional base material like disposable Lerner. Since the hardened sheet material may not have a pressure-sensitive adhesion property in the hardened sheet material on parenchyma after that after hardening a sheet material the same with giving the flow by which the edge was controlled, it may be fixed to a permanency base material using adhesives system with the another sheet material itself (adhesion). Thus, the approach of this invention may be used in order to apply a sheet material like a badge by which shaping hardening was carried out to a front face like a wooden door.

Although the following examples explain this invention further, this invention is not limited to these. In the following examples, unless the section has a notice especially, all express the weight section. Especially, the amount of the ingredient used in the example shall be expressed with the weight section, as long as there is no notice.

the examining method -- 250 degrees F and shear creep flow test The piece of a tape of a 3/4 square inch is placed on a 2 inch x6 inch alumite panel. About 5.5g piece [ 2 inch x1 inch ] of alumite is put on the top of a tape at a base material panel and parallel. It rolls twice and is made to contact with a 15pound wheel. A line is drawn and the initial valve position of the small piece of alumite is described. Then, a panel is hung at right angles to a shelf, and is placed for 30 minutes into 250-degree F oven. A shelf is taken out after 30 minutes and it cools. At the time of cooling, a panel is removed from a shelf, a line is drawn in the location of the small piece of alumite, and the mark is put on it. The difference of an initial valve position and the location after heating is measured (cm). If it is very easy to fuse a tape and the small piece of alumite falls, >15cm reading will describe.

Visual observation of melting flow The piece of a tape of a 1 square inch is placed on the steel plate which carried out electric paint by paint primer like PPG ED-3150[ADOVANSUDO KOTINGUZU Technology, Incorporated (Advanced Coatings Techriology, Inc.) and Michigan]. After placing at a

horizontal the steel plate to which the tape was attached for 30 minutes into 250-degree F oven, it takes out and cools to a room temperature. Visual evaluation of a tape is accomplished based on the following judgments.

The edge of 1= flow nothing and a tape is right-angled.

2 = it flows partly, and it is and the edge of a tape is round slightly.

Many those with flow and the edge of a tape are very round from 3=.

4 = many those with flow and a tape are beginning to liquefy to be carried out.

5 = the tape which almost flowed liquefied.

the perpendicular flow sample under hardening -- about 2.54 -- cmx1.27cm -- cutting -- paint primer [(ADOVANSUDO -- the panel which carried out electric paint by - KOTINGUZU Technology, Incorporated (Michigan) PPG ED-11 primer] is pasted, and the flow under hardening is measured.) After making account \*\* the pars-basilaris-ossis-occipitalis location of a tape, the panel to which the tape was attached is placed for 20 minutes into 177-degree C oven at a perpendicular. Then, a panel is taken out and it cools to a room temperature. The amount of the flow to the location of the pars basilaris ossis occipitalis of the tape after account deer heating before heating and hardening is measured (mm).

Coating adhesive property The sample measured to abbreviation 2.54cmx7.5cm is applied to the panel painted PPC7ED-11, and is heated for 12 minutes at 177 degrees C. Then, on a panel, spraying spreading is carried out on the base coat HWB90394 [the PPG Industries, Incorporated (PPG Industries, Inc.) white base coat], and it burns for 30 minutes at 121 degrees C in oven. 2 liquid type transparency coating (A liquid is CNCT2AH and B liquid is CNCT2BE) was mixed by hand, and spraying spreading was carried out on the base coat. The painted panel is hardened in the 2nd above-mentioned cycle. Then, conditioning of the painted panel is cooled and carried out to a room temperature for at least 16 hours. Then, coating adhesion of paint is evaluated by carrying out crosshatching of the hardened paint front face, and examining the adhesive property of the coating to a sheet. It examines according to ASTM D-3359-90. A test result is reported as a percentage on the front face of paint which remains completely (%).

Tensile strength The tensile strength and elongation of a sheet are measured about both non-hardened thing (after sheet production), and thing (177 degrees C, 20 minutes) which heat-hardened. According to ASTM 412-87, tensile strength and elongation are determined in an Instron (Instron, trademark) hauling testing machine by part for jaw separation rate/of 50.8cm using die length of 33.27mm of the above-mentioned sample. Conditioning of the sample is carried out before a trial for after [hardening] at least 24 hours. About tensile strength, it is a megger pascal (MPa), and the percentage (%) which receives the original die length reports elongation.

Overlap shear strength The sheet material of a 1.25cmx2.54cm strip is pasted up between the edges with which two ED-11 panels (steel plate panel in which made in ADOVANSUDO KOTINGUZU Technology, Incorporated carried out the PPG ED-11 electrical-and-electric-equipment vacuum evaporationo under coat) measured to 2.5cmx5cm have lapped. With 6.8kg roller, a sample is passed twice and lengthened.

About the first test result, after carrying out conditioning of the sample (it is not heat-hardening.) for 20 minutes at a room temperature, a panel is fixed to the jaw of an Instron hauling testing machine, and a jaw is separated the rate for 5cm/. The force at the time of glue line breakage is recorded by MPa.

For hardening shear strength, after heating a sample for 12 minutes at 177 degrees C, it heats for 30 minutes at 120 degrees C, it cools to a room temperature after that, and conditioning is carried out before a trial for 16 hours.

90-degree exfoliation adhesive property An exfoliation adhesive property is determined by laminating the 1.27cmx15.24cm strip of a sheet material in 0.13mm thickness strip of alumite. Then, a strip is laminated on ED-11 panel, and with 2kg roller, it passes twice and lengthens. Then, a panel is attached in the grip implement (fixture) of an Instron hauling testing machine, and aluminium foil is exfoliated at the include angle of 90 degrees by part for 30.48cm/in crosshead rate. An exfoliation adhesive property is recorded by N/dm.

Degree of hardness after hardening The degree of hardness of the sample hardened for 20 minutes is measured using the usual hardness tester at 177 degrees C, and the Shore A degree of hardness

reports a test result.

Glossary BA : Butyl acrylate (Union Carbide)

NVC : N-vinyl KAPURORA crumb [BI A S and EFU (BASF)]

NNDMA : N,N-dimethylacrylamide [JAKEMU (Jar chem)]

Acryloid B-60 (Acryloid): Methyl methacrylate / butyl meta-chestnut RETOKO A polymer, Tg=75 degree-C[loam -, and - HA SU (Rohm and Haas)]

Epon 828 (Epon) : Diglycidyl ether of bisphenol A [SHIE RU chemical (Shell Chemical)]

EPO NEKKUSU 1510 (Eponex) : Hydrogenation diglycidyl ether of bisphenol A (ShellChemical)

Tone 0200 (Tone) : The poly caprolactone diol (union carver id;M.W.= 530)

Tone 0210 : The poly caprolactone diol (union carver id;M.W.= 830)

Tone 0230 : Poly KAPURORAKU and NJIORU (union carver id;M.W.= 1250)

Tone 0240 : The poly caprolactone diol (union carver id;M.W.= 2000)

Tone 0260 : The poly caprolactone diol (union carver id;M.W.= 3000)

Tone P300 : The poly caprolactone polymer (union carver id)

Tone P767E : The poly caprolactone polymer (union carver id)

Dina Pol S1402 (Dynapol) : Polyester copolymer [the Huels United States and in condominium lei TEDDO (Huls America, Inc.)]

KB-1 : Food KYUA (Esacure) KB-1: Benzyl dimethyl Ketal [Sartomer (Sartomer)]

Irg1010 : IRUGA NOx (Irganox, trademark) 1010 \*\*\*\*\* \*\* agent [Ciba-Geigy (Ciba-Geigy)]

DICY : ultrafine grinding dicyandiamide HINP : Hexa kiss (imidazole) nickel phthalate M5 (Cab-O-

Silm5) : hydrophilic pyrolysis silica [Cabot condominium lychee YON (Cabot Corporation)]

2MZ azine (Azine) : -- cresol (Curezol, trademark) 2MZ azine (Azin e): -- 2 and 4-diamino-6[2'-

methyl imidazolyl -(1')] ethyl-s-triazine [Ayr PURODAKU Thu (Air Products)]

C 15-250 : Glass minute ball [a Minnesota mining - and - MANYUFAKUCHUA ring company (Minneso ta Mining & Manufacturing Co.)]

CBr4 : Carbon tetrabromide IRG 651 : Benzyl dimethyl ketal [IRUGAKYUA (Irg acure, trademark) 651 Ciba-Geigy]

Epicoat (EPIKOTE) : the epoxy resin of this trade name is Epon of the same number. (Epon) It is equivalent to an ingredient.

2MAOK(s) : 2 4-diamino-6[2'-methyl imidazolyl-(1')] ethyl-s-triazine isocyanurate addition Epoxy curing agent [the product made from SHIKOKU chemistry (Shikoku Chemical Co.Ltd.)]

BUTOVARU B-79 (Butvar) : Polyvinyl of molecular weight 34,000-38,000 Butyral resin [the Monsanto (Monsanto Co.) make]

BUTOVARU B-76 : Polyvinyl of molecular weight 40,000-55,000 Butyral resin (Monsanto make)

Example 1 The mixture 100 section of n-butyl acrylate / N-vinyl caprolactam of the monomer ratios 80/20 was blended with the IRUGAKYUA 651 photopolymerization initiator 0.04 section, and was photopolymerized to the viscosity of about 3000cps under the fixed nitrogen purge using the ultraviolet-rays (UV) light source. To IRUGAKYUA 651 pan, the 0.1 sections (Ciba-Geigy make), the Epon 1001 (diglycidyl ether of ShellChemical Corporation bisphenol A) 50 section, The Epon 828 (diglycidyl ether of ShellChemical Corporation bisphenol A) 30 section, The ultrafine grinding dicyandiamide curing agent 5.94 section, toluene screw-dimethylurea [Omicron Chemicals, Incorporated (Omicron Chemicals Inc.) OMIKYUA (it Omicure(s)) The 24] trademark 5.04 section and the 3-mercaptopropionic acid 0.05 section as a chain transfer agent were added. In the laboratory mixer, it mixed completely in about 15 minutes, and mixture was made to roll out slowly by the ball mill mixer for about 16 hours. Then, knife spreading was carried out by thickness 40MiL (1.016mm) on the transparency silicone covering polyester liner with a thickness of about 0.05 micrometers, and mixture was covered with the second same polyester liner. Have arranged in the upper part and the lower part of a tape. On-the-strength 1.82 mW/cm<sup>2</sup> in the web upper part And the UV light source [I IT of the reinforcement of on-the-strength 1.73 mW/cm<sup>2</sup> in the web lower part (E. I. T.:electro nick install noodle tee SHON- and - Technology, Incorporated () [ Electronic ] Covering mixture was photopolymerized using measurement] with Instrumentation & Technology, Inc., Stirling (Sterling), and the UVIADD (Uvirad) actinometer made from Virginia (VR365CH3 mold). Sum total UV energy was 450 mJ/cm<sup>2</sup>.

It removed from the adhesion sheet material with which the above [ a liner ] was obtained, and the

sheet material was pasted up on the steel sheet. Subsequently, the obtained laminate was placed for 20 minutes into the oven maintained at 270 degrees F. Into this heat cycle, the edge of a sheet material flowed and smooth transition Rhine was given between the edge of a sheet material, and the steel sheet.

Example 2 According to the example 1, the sheet material was prepared and it changed into the tape with a width of face of 1.5 inches (1.27cm). The tape was placed into the hollow lap joint prepared by carrying out spot welding of the two-sheet steel plate of each other. The base coat (product made from PPG (Pittsburgh, Pennsylvania) "NHU90394R") was directly applied on the tape, and it placed for 20 minutes into the oven which maintained the lap joint / tape laminate at 270 degrees F.

Subsequently, after applying a transparency coat (DTC5000 made from PPG (Pittsburgh, Pennsylvania)), it let the lap joint / tape laminate pass in the above-mentioned second printing cycle. The obtained lap joint by which the seal was carried out had the satisfactory paint appearance aesthetic.

Example 3 Except that it was the 10.8 sections and the 9.02 sections, respectively, the amount of the ultrafine grinding dicyandiamide curing agent added in the syrup which can be covered in not including a chain transfer agent and a list, and toluene screw-dimethylurea used the procedure for the component (and the amount) list given in an example 1, and prepared the adhesion sheet material. The sheet material was changed into the tape which pastes the lap joint which became depressed after that, and is processed into an example 2 like a publication. During processing, although the edge of a tape flowed, there were few amounts than the result of an example 2, and smooth transition Rhine was given between the edge of a tape, and the hollow lap joint.

Examples 4-6 The component of each other enumerated to table 1A was mixed, only the class of used nitrogen content copolymeric monomer was changed, and three constituents were prepared. The butyl acrylate in the inside of syrup and the ratio of a nitrogen content copolymeric monomer were changed so that a nitrogen content monomer might be maintained on equivalent mol criteria. Each amount is weight.

Syrup: The acrylate component was blended with the photopolymerization initiator and the "syrup" which photopolymerized and carried out the partial polymerization under the fixed nitrogen purge was obtained using the ultraviolet-rays (UV) light source. Subsequently, this syrup was blended with the component of epoxy, an epoxy curing agent, and others, and it mixed until it obtained the solution.

Coating: The vacuum deairing of this obtained constituent was carried out, and the front face which faced each other was supplied at the nip of the knife coating machine between the transparent polyethylene terephthalate films of two sheets which have silicone exfoliation covering which carried out biaxial extension. The knife coating machine was adjusted and the covering thickness of about 40 miL(s) was given. Covering which comes out from a knife coating machine was irradiated by UV light source, was exposed to the energy of a total of 223 mJ/cm<sup>2</sup> in the reinforcement of 1.29 mW/cm<sup>2</sup> to each field, and the sensible-heat conversion tape was obtained. The property of this tape is shown in table 1B.

表 1 A

シロップ	シロップA	シロップB	シロップC
ブチルアクリレート(BA)	76	78	72
N-ビニルピロリドン(NVP)	24	—	—
N,N-ジメチルアクリルアミド(NNDMA)	—	22	—
N-ビニルカプロラクタム(NVC)	—	—	28
エサキュアーKB-1(サートマー製 ベンジルジメチルケタール)	0.04	0.04	0.04
粘度(c p s)	2160	2000	2320
組成物	実施例4	実施例5	実施例6
シロップA	100	—	—
シロップB	—	100	—
シロップC	—	—	100
DER331／エポン1001F (50/50)	80	80	80
エサキュアーKB-1	0.1	0.1	0.1
ジシアンジアミド	4.2	4.2	4.2
ヘキサキス(イミダゾール)ニッケル フタレート	2.1	2.1	2.1
アエロジル(Aerosil)R-972[デグッサ (Degussa)]	2	2	2
F-80ED[マツモト(Matsumoto)製 ポリマー微小球]	1.2	1.2	1.2

表 1 B

特性	実施例4	実施例5	実施例6
引っ張り強さ(未硬化)(p s i)	83	5	95
伸び率(未硬化)(%)	1081	981	710
ゲル化率(EtOAc、24時間) (未硬化)	95(試料 溶解せず)	試料 部分溶解	87(試料 溶解せず)
引っ張り強さ(硬化:140°C、30分) (p s i)	700	215	593
伸び率(硬化:140°C、30分)(%)	55	313	52
ダイナミック剪断アルミニウム (硬化:140°C、30分)(p s i)	414	235	441

Example 7 As another property of the above-mentioned system, the transmission electron microscope analyzed the conversion tape (140 degrees C, 30 minutes) which examples 4-6 hardened.

Although any sample expressed the epoxy domain with continuation acrylate Aiuchi, the average dimension (0.75 micrometers) of the greater part of this epoxy domain of the sample of an example 5 was larger than the sample (0.18 micrometers) of an example 4, or the sample (0.25 micrometers) of an example 6 fairly.

Examples 8-11 The component of each other enumerated to table 2A was mixed, and four constituents with which the used nonpolar monomer (BA or IOA) differs from the used nitrogen content monomer (NNDMA or NVC) were prepared. The constituent was syrup-ized and it applied to examples 4-6 in the procedure of a publication. The applied mixture was photopolymerized by UV light source of the reinforcement of 1.1 (it has arranged in upper part and the lower part of tape) - 2.5 mW/cm<sup>2</sup>. Total UV energy was 797 mJ/cm<sup>2</sup>. The property of these tapes is shown in front 2B.

表 2 A

シロップ	シロップA	シロップB	シロップC	シロップD
ブチルアクリレート	80	—	80	—
イソオクチルアクリレート	—	80	—	80
N,N-ジメチルアクリルアミド	20	20	—	—
N-ビニルカプロラクタム	—	—	20	20
エサキュアーKB-1	0.04	0.04	0.04	0.04
粘度 (cps)	36	264	8	484
組成物	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
シロップA	100	—	—	—
シロップB	—	100	—	—
シロップC	—	—	100	—
シロップD	—	—	—	100
エポン828	30	30	30	30
エポン1001F	50	50	50	50
エサキュアーKB-1	0.2	0.2	0.2	0.2
ジシアングニアミド	6	6	6	6
トルエンジイソシアナト				
ウレア	5	5	5	5

表 2 B

特性	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
250°F、剪断クリープ流れ (cm)	3.7	>15	1.5	1
溶融性目視評価 (段階：1～5)	3	3	3	2

Examples 12-16 The component enumerated to table 3A was doubled, it mixed, and five constituents to which the amount of NNDMA was made to increase combining NVC in syrup were prepared. The constituent was syrup-ized and was applied to examples 4-6 using the procedure of a publication.

Reinforcement (it has arranged in the upper part and the lower part of a tape) photopolymerized the applied mixture using UV light source of 1.1 - 2.5 mW/cm<sup>2</sup>. Sum total UV energy was 396 mJ/cm<sup>2</sup>. The property of these tapes is shown in table 3B.

表 3 A

組成	実施例				
	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6
シロップA： BA/NVC/NNDMA/KB-1(76/24/0/0.04)	100	—	—	—	—
シロップB： BA/NVC/NNDMA/KB-1(76/18/6/0.04)	—	100	—	—	—
シロップC： BA/NVC/NNDMA/KB-1(76/12/12/0.04)	—	—	100	—	—
シロップD： BA/NVC/NNDMA/KB-1(76/6/18/0.04)	—	—	—	100	—
シロップE： BA/NVC/NNDMA/KB-1(76/0/24/0.04)	—	—	—	—	100
エポン828	30	30	30	30	30
エポン1001F	50	50	50	50	50
エサキュアーKB-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ジシアンジアミド	6	6	6	6	6
TDI-ウレア	2	2	2	2	2

表 3 B

特性	実施例				
	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6
250°F、剪断クリープ流れ(cm)	1.6	3.4	4.1	5.5	6.1
溶融性目視評価(段階：1～5)	1	2	3	3	3
ダイナミック剪断、ED-3150塗布した 鋼板 <sup>2</sup> (硬化：120°C、30分)(psi)	1060	791	662	354	267
T-剥離、ED-3150塗布した鋼板 (硬化：120°C、30分)(psi)	45	43	38	26	25
20分間保圧したED-3150からの 90°剥離(未硬化) (ポンド/0.5インチ)	4.3	7.9	8.4	9.1	8.6

2: With paint PURAINA which can come to hand as ED-3150 from PPG Industries Applied electrodeposited steel plate example 17 Generally the constituent was prepared according to the procedure of said example using the component (and amount) enumerated to following Table 4.

表 4

成分	量
BA/NNDMA (80/20)	100
イルガキュア-651	0.14
エピコート1001 (シェル・ケミカル・インコーポレイテッド)	85
エポン828	15
ホワイトン(Whiton、登録商標)SB [白石工業会社 (Shiraisi Kogyo Kaisya, Ltd.)製炭酸カルシウム]	20
ジシアソニアミド	7
2,4-ジアミノ-6-[2'-(メチルイミダゾイル)-(1')]-エチル-s-トリアジンイソシアヌレート付加物 (シコク化学製)	4
ジグリシルメタクリレート	3
3-メルカプトプロピオン酸	0.02

Example 18 After mixing the n-butyl acrylate 72 section with the N,N-dimethylacrylamide 28 section and 2, and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone photopolymerization initiator (Ciba-Geigy IRUGAKYUA 651) 0.04 section and preparing acrylate syrup, the polymerization of the mixture was carried out by ultraviolet rays to the viscosity of about 3000cps under nitrogen-gas-atmosphere mind. The acrylate syrup 100 section, 2, and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone photopolymerization initiator (IRUGAKYUA 651) 0.1 section, The Epicoat 1001 (product made from ShellChemical condominium lei TEDDO) 60 section, The Epicoat 828 (product made from ShellChemical condominium lei TEDDO) 20 section, The ultrafine grinding dicyandiamide (product made from Ayr products) 6 section, 2, the 4-diamino-6-[2'-methyl imidazoyl-(1')]-ethyl-s-triazine isocyanurate addition product (2 MA-OK made from SHIKOKU chemistry) 2 section, The silica (Degussa Aerosil R-972) 4 section, K15 glass bubble [Minnesota mining -, and the Scotch whisky light made from - MANYUFAKUCHUA ring company (it Scotchlite(s)) The thermosetting constituent was prepared by mixing the trademark]4 section, the glycidyl methacrylate 3 section, and the mercaptopropionic acid 0.2 section for 3 hours. Then, mixture was deaerated and knife spreading was carried out by 2.0mm in thickness on the silicon exfoliation covering liner of 50-micrometer thickness. The second silicone exfoliation covering liner was carried on the applied constituent, it hardened with UV light like the publication of an example 1 using on-the-strength 0.5 mW/cm<sup>2</sup> of the upper and lower sides of a web, and sum total energy input 800 mJ/cm<sup>2</sup>, and the sheet material was formed.

The sample was measured and cut to 20mmx100mm, and the melting seal tape was prepared. The basic weight of 10g/the polyester nonwoven fabric ingredient [SHINTEKKUSU (Syntex, trademark) PS-R -055 made from the Mitsui petrochemistry] of m<sup>2</sup> was cut in the 10mmx100mm dimension. It laminated in the center of a melting seal tape so that a melting seal tape might expose a nonwoven fabric to each field of a nonwoven fabric.

The tape was applied to the metal panel of 3mm thickness which has a hollow with a depth of 0.5mm for the diameter of 5mm on a front face, and the hollow was covered and examined with the nonwoven fabric. Then, the panel which adhered the tape was heated for 30 minutes in 140-degree C oven. When the panel was cooled to the room temperature, a defect was not seen on the panel. When the sheet material which does not contain a nonwoven fabric was examined similarly, the defect was found in the field of the melting seal tape which has covered the hollow.

Examples 19-21 BA, NNDMA, Epon 828, and B60 were added in the weight section shown in Table 4, it mixed, and the solution was formed, every night and B60 were dissolved in the roll mill, and

epoxy / acrylate solution was formed. The poly caprolactone polyol (tone 0240) was heated at about 70 degrees C, it added into epoxy / acrylate mixture, and the remaining components were added using the high shear mixer.

After carrying out a vacuum deairing, knife spreading of the mixture was carried out by the thickness of 2mm between the 0.05mm silicone covering polyester separators of two sheets. The applied mixture was hardened by 338 mJ/cm<sup>2</sup> and the web lower part like the publication of an example 1 in the web upper part with the black light radiation of 314 mJ/cm<sup>2</sup> and sum total energy 652 mJ/cm<sup>2</sup>, and the sheet was formed. 2.09mW /of reinforcement of 2 and the web lower part of the reinforcement of the web upper part was [ cm ] 1.94 mW/cm<sup>2</sup>.

The tensile strength of a sheet, an elongation percentage, and perpendicular flow were examined. A result is shown in Table 5. A table shows that the flowing characteristic as well as the physical characteristic of a sheet can be changed, when the poly caprolactone polyol is used.

表 4

	実施例 19	実施例 20	実施例 21
B A	70	70	70
N N D M A	30	30	30
B 6 0	80	80	80
トーン0240	0	10	20
エポン828	20	20	20
KB-1	0.16	0.16	0.16
IRG1010	0.1	0.1	0.1
D I C Y	3	3	3
H I N P	1	1	1
C15-250	2	2	2
M 5	2.5	2.5	2.5

表 5

	実施例 19	実施例 20	実施例 21
初期引っ張り強さ (M P a)	2.7	2.2	2.0
初期伸び率 (%)	271	282	269
硬化後の引っ張り強さ (M P a)	807	648	540
硬化後の伸び率 (%)	136	165	147
流れ (m m)	2	3.5	5.5

Examples 22-27 The ingredient shown in Table 6 was changed like the example 19, these samples were prepared, and it hardened by web up 343 mJ/cm<sup>2</sup> and web lower 304 mJ/cm<sup>2</sup>, and sum total energy 647 mJ/cm<sup>2</sup>. The reinforcement in web top-most vertices was 2.07-/mW/cm<sup>2</sup>, and the reinforcement in the web lower part was 1.83 mW/cm<sup>2</sup>. A test result is shown in Table 7.

表 6

実施例	2 2	2 3	2 4	2 5	2 6	2 7
B A	80	70	70	80	70	70
N N DMA	20	30	30	20	30	30
B 6 0	40	40	60	40	40	60
トーン0240	0	0	0	20	20	20
エポネックス1510	40	40	40	40	40	40
KB-1	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
IRG1010	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
D I C Y	3	3	3	3	3	3
2 M Z アジン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
C15-250	2	2	2	2	2	2
M 5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5

表 7

実施例	2 2	2 3	2 4	2 5	2 6	2 7
90°剥離 (N / d m)	120	72	22	72	92	8.8
初期引っ張り強さ (M P a)	0.1	1.3	2.1	0.1	0.9	1.5
初期伸び率 (%)	194	611	466	789	757	471
硬化後の引っ張り強さ (M P a)	234	494	603	48	239	379
硬化後の伸び率 (%)	398	209	165	607	430	306
流れ (mm)	6.5	2.0	2.0	26	17.5	6.0

Examples 28-38 This example was prepared like the example 19 except having used various poly caprolactone polyols as shown in Table 8. The amounts of other ingredients were the BA-80 section, the NNDMA-20 section, the 1001 to Epon 80 section, the KB-1 -0.16 section, the DICY-1.2 section, the C15-250-4 section, and the M5-4 section, while it was the same. B60 was not used into this constituent. The sum total energy for hardening was 654.6 mJ/cm<sup>2</sup>, and was 310 mJ/cm<sup>2</sup> in 341 mJ/cm<sup>2</sup> and the web lower part in the web upper part. The reinforcement in web top-most vertices was 1.87 mW/cm<sup>2</sup>, and 1.66mW /of reinforcement in the web lower part was [ cm ] 2. A test result is also shown in Table 8.

表 8

実施例	2 8	2 9	3 0	3 1	3 2	3 3	3 4	3 5	3 6	3 7	3 8
トーン0200	—	10	20	—	—	—	—	—	—	—	—
トーン0240	—	—	—	10	20	—	—	—	—	—	—
トーン0230	—	—	—	—	—	10	20	—	—	—	—
トーン0240	—	—	—	—	—	—	—	10	20	—	—
トーン0260	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	20
試験 A	55.7	315	672	175	371	140	80.6	109	193	91.1	
試験 B	3.5	4.4	2.8	3.5	4.3	3.8	5.0	2.1	5.1	4.9	
試験 C	0.1 <sup>+</sup>	0.2 <sup>+</sup>	0.1 <sup>+</sup>	0.3 <sup>+</sup>	0.2 <sup>+</sup>	0.4 <sup>+</sup>	0.3 <sup>+</sup>	0.5 <sup>+</sup>	0.4 <sup>+</sup>	0.7 <sup>+</sup>	
試験 D	792	134	133	644	64	1009	84	954	65	797	
試験 E	2.7	3.2	14.9	2.9	3.9	3.8	4.1	4.1	6.3	5.4	
試験 F	84	30	7	22	10	35	11	18	5	9	
試験 G	70	85	88	88	87	85	85	87	86	92	
試験 H	10	22	23	18	24	15	19	7	9	4	
試験 I	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

+ : 試料は破壊しなかった（ピーク伸び率を報告する。）。

試験 A : 90°剥離 (N / dm)

試験 B : 硬化後のオーバーラップ剪断強度 (MPa)

試験 C : 初期引っ張り強さ (MPa)

試験 D : 初期伸び率 (%)

試験 E : 硬化後の引っ張り強さ (MPa)

試験 F : 硬化後の伸び率 (%)

試験 G : 硬化後の硬度 : ショアーA (ショアーA硬度試験機により測定)

試験 H : 流れ (mm)

試験 I : 塗料接着性

Examples 39-42 In this example, the sheet material was prepared using the polyester polymer (Dina Pol S1402) and the poly KAPURORA cron polymer (a tone 300 and tone P767E), and the property of a sheet material was changed. In any example, although the basic presentation was the same, as shown in Table 9, it added the polymer of a different amount. The ingredients used by the basic presentation were the BA-80 section, the NNDMA-20 section, the 1001 to Epon 80 section, the KB-1 -0.16 section, the DICY-2.8 section, the HINP-1.2 section, the C15-250-4 section, the M5-4 section, and the four to CBr0.4 section. The polymer was mixed with BA, NNDMA, and epoxy, it heated at about 70 degrees C by the case, the polymer was fused, and the melting solution was formed. The high shear mixer was used for the solution (it cooled to the room temperature), it added, and the remaining components (a catalyst, an accelerator, a photopolymerization initiator, and filler) were deaerated. The sheet (2.0mm thickness) was prepared like the publication of an example 19 using web up 341 mJ/cm<sup>2</sup> and web lower 310 mJ/cm<sup>2</sup>, and sum total hardening energy 654.6 mJ/cm<sup>2</sup>. The reinforcement in the web upper part was 1.87 mW/cm<sup>2</sup>, and the reinforcement in the web lower part was 1.66 mW/cm<sup>2</sup>. About examples 43 and 44, it was web up 343 mJ/cm<sup>2</sup> and web

lower 304 mJ/cm<sup>2</sup>, and sum total hardening energy was 6.5 mJ/cm<sup>2</sup>. The reinforcement in the web upper part was 2.07 mW/cm<sup>2</sup>, and the reinforcement in the web lower part was 1.83 mW/cm<sup>2</sup>.

表 9

実施例	3 9	4 0	4 1	4 2	4 3	4 4
トーン300	—	10	20	—	—	—
トーンP767E	—	—	—	5	—	—
ダイナポルS1402	—	—	—	—	5	10
試験 A	56	59.5	35	63	59.5	23.4
試験 B	3.5	2.6	0.7	2.2	2.6	3.4
試験 C	0.1	1.0	1.1	1.5	1.0	1.2
試験 D	792	833	630	943	833	832
試験 E	2.7	2.9	2.0	1.6	2.9	1.4
試験 F	84	115	340	212	115	150
試験 G	70	82	80	86	82	83
試験 H	10	4	18	5	4	3
試験 I	100	100	100	100	100	100

注：試験については、表 8 の下に示されている。

They are the examples C1 and C2 of a comparison to an example 45 - 47 lists. The thermosetting pressure-sensitive adhesion sheet material of 1.5mm thickness was prepared like the publication of an example 19 except having made the presentation into the BA-60 section, the NVC-40 section, the 1510 to EPO NEKKUSU 80 section, the acryloid B60 -80 section, the KB-1 -0.16 section, the DICY-6 section, the 2MZ azine -3 section, and the M5 -4.5 section. The sum total energy used for hardening a sheet was 647 mJ/cm<sup>2</sup> (they are 304 mJ/cm<sup>2</sup> at 343 mJ/cm [2] and the web lower part in the web upper part) in on-the-strength 2.07 mW/cm<sup>2</sup> in the web upper part, and on-the-strength 1.83 mW/cm<sup>2</sup> in the web lower part.

Except example 46 which applied the ingredient to the side in which polyester carried out silicone covering, thermosetting various films shown in Table 10 were laminated on the sheet by hand. Then, the sheet was hardened, was fixed to the hollow overlap joint (slot of U mold produced by doubling bending and a strip, welding with SUPOTSU the steel plate strip of two sheets carried out a cold press total at about 90 degrees, and forming a slot with step joint), and it heat-hardened in 177 degrees C and 20 minutes. It painted in the example which has a smooth front face, and evaluated about the coating adhesive property to a film according to the above-mentioned coating adhesive property trial. A test result is shown in Table 10.

表 10

実施例	フィルム	硬化後の外観	塗料 接着性(%)
4 5	0.05mm厚ポリイミドフィルム [アライド・シグナル(Allied Signal)製アピカル(Apical) 200AV]	優れたシールを有する 平滑な表面	95
4 6	1つの側にシリコーン被覆した 0.05mm厚2軸延伸ポリエステル [コートールズ・パフォーマンス ・フィルムズ(Courtaulds Performance Films)製シリコーン (Silicone)CT200GA]	優れたシールを有する 平滑な表面	100
4 7	0.076mm厚2軸延伸ポリエステル フィルム[アイ・シー・アイ・フィルムズ製メリネックス(Melinex) 605]	優れたシールを有する 平滑な表面	100
C 1	0.05mm厚ポリ塩化ビニル フィルム	しわがよって撓んだ フィルム；優れたシール性	*
C 2	0.05mm厚2軸延伸ポリプロ ピレンフィルム	加熱中に縮んだフィルム； 乏しいシール性	*

\* : 塗装せず

Examples 48-50 The following ingredients [Epon 828 200g, IEM(product made from Dow Chemical company) 10.06g, and six drops of dibutyl tin JIRAU rates] were paid to the three 500mL(s) opening round bottom flask equipped with a mechanical stirrer, a reflux condenser, and a thermometer under the dry air ambient atmosphere, and the addition product of the diglycidyl ether (OGEBA) of bisphenol A and 2-isocyanato ethyl methacrylate (IEM) was prepared. residual isocyanate was immersed for about 5 hours in the oil bath which could not detect by infrared analysis and heated until, and a flask at 65 degrees C. It cooled to the room temperature and the resultant (DGEBA/IEM addition product) was put in in the brown container. BA/NVC=50/50 mixture was heated at about 50 degrees C, and the solution was formed. Mixture (MIX) was prepared by mixing the BA/NVC solution 400 section, the BA600 section, and the Epon 1001 1000 section. Furthermore, it compound-ized with a filler and a catalyst as show mixture in Table 11, and the sheet of 2.0mm thickness was prepared like the publication of an example 19. As for the sheet, adhesiveness did not have a parenchyma top. It is shown that the test data of Table 11 improved considerably, without the rigidity of a sheet material having a bad influence on the melting flowing characteristic.

表 1 1

実施例	4 8	4 9	5 0
M I X	1400	2000	200
KB-1	0.7	0.7	0.7
IRG1010	0.7	0.2	0.2
D I C Y	24.5	3.5	3.5
H I N P	8.75	1.25	1.25
C B r <sub>4</sub>	5.6	0.8	0.8
C15-250	28	4	4
M 5	35	5	5
DGEBA/IEN付加物	0	5	10
溶融流れ	3	3	3
硬化後のオーバーラップ剪断 <sup>+</sup>	836	777	700
剛さ比 <sup>++</sup> ：トルク/粘弾性 (インチポンド)	0.0/0.0	0.24/0.08	1.53/0.29

+ : 破損物すべてが凝集した（結果は、平方インチ当たりのポンドで表されて  
いる。）。

++ : 剛さ比は、モンサント (Monsanto) MDR (可動性ダイ粘度計) で算出し  
た（測定条件：0.5°で振動しながら、177°C、30分間）。

Examples 51-60 The thermosetting sheet was prepared by mixing until it forms a solution in the amount shown in Table 12 in BA, NNDMA, the epoxy resin, and the polyvinyl butyral. Subsequently, the filler (calcium-carbonate 20 section), the epoxy curing agent (inside of Table 12), the photopolymerization initiator (0.2 sections), and the chain transfer agent (3-mercaptopropionic acid 0.1 section) were added using the high shear mixer. After that, mixture was deaerated and was applied to the thickness of 0.4mm like the publication of an example 19. The sum total energy for carrying out photo-curing of the sheet was 2 the reinforcement of about 0.5mW/cm in the web upper part and the lower part, and was 800 mJ/cm<sup>2</sup>. Then, the sheet part of a class product was heat-hardened for 30 minutes at 140 degrees C. Then, the sheet was evaluated about the tensile strength before and behind heat curing. A result is reported to Table 13 (kgf/cm<sup>2</sup>). The adhesiveness of a sheet is also reported.

Except for the example 55 which flowed slightly, each example had sufficient flow. As for data, adhesiveness and tensile strength show which can change by Pori (vinyl butyral).

表 1 2

実施例	B A	NNDNA	EPIKOTE 828	EPIKOTE 1001	BUTVAR B79	BUTVAR B76	DICY	2MAOK
5 1	80	20	10	60	20	0	6	2
5 2	80	20	10	60	40	0	6	2
5 3	80	20	10	60	50	0	6	2
5 4	80	20	10	60	80	0	6	2
5 5	80	20	10	60	0	40	6	2
5 6	80	20	20	130	40	0	10	4.5
5 7	80	20	30	170	40	0	14	6
5 8	80	20	10	60	0	0	6	2
5 9	80	20	10	60	5	0	6	2
6 0	80	20	10	60	120	0	6	2
6 1	80	20	0	5	40	0	1.4	0.6
6 2	80	20	4	16	40	0	1.4	0.6
6 3	80	20	100	400	40	0	35	15

表 1 3

実施例	粘着性	引っ張り強さ <sup>+</sup>	引っ張り強さ <sup>++</sup>
5 1	粘着性なし	32.6	79.9
5 2	粘着性なし	68.1	96.5
5 3	粘着性なし	81.8	111.1
5 4	粘着性なし	86.6	147.0
5 5	粘着性なし	70.9	97.2
5 6	粘着性なし	55.8	103.0
5 7	粘着性なし	33.4	104.1
5 8	粘着性あり	6.3	41.0
5 9	粘着性あり	4.8	32.4
6 0	N T	N T	N T
6 1	粘着性あり	75.8	82.0
6 2	粘着性あり	73.4	80.7
6 3	評価せず	評価せず	評価せず

+ : 熱硬化前

++ : 熱硬化後

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**WRITTEN AMENDMENT**

[Procedure revision] 8 of Article 184 of Patent Law

[Filing Date] October 26, 1995

[Proposed Amendment]

**CLAIMS**

1.a) the first and the second main front face -- having -- the thickness -- almost -- the whole -- continuing -- incubation.

It changes including a thermosetting pressure sensitive adhesive, and it sets on main front faces for a start, and is a pressure sensitive adhesive property.

The hardenability sheet material by which \*\*\*\*\* division was carried out is offered,

b) Exposed the second front face of a sheet material for main front faces as for a start [ of a sheet material ].

A permanency base material or a provisional base material is contacted and pasted,

c) a mass flow controlled by the parenchyma top thickness direction of a sheet material is attained at first -- as

It is alike, this sheet material is hardened on the formation of parenchyma top \*\*\*\*, and parenchyma, and it is the second front face of a sheet material.

Smooth transition is offered on parenchyma between the permanency base materials or provisional base materials which were pasted up on it.

carrying out -- and

d) In pasting up a hardening sheet material on a provisional base material, it describes said hardening sheet material above.

After removing from a base material, main front faces are fixed to a permanency base material for a start [ of a sheet material ].

How to give the topography description to the permanency base material which consists of \*\*\*\*\*.

2. The Above-mentioned Process B is Contact and \*\* about Main Front Faces for a Start [ of Sheet Material ] to Permanency Base Material.

The approach according to claim 1 accompanied by making it wear.

3. Indicate to Claim 1 Attained because the Above-mentioned Process C Heats Sheet Material.

\*\*\*\*\*

4. Temperature \*\*\*\* with Above-mentioned Sufficient Process C to Lower the Elastic Modulus for Sheet Material

It is \*\*\*\*\* more about the sheet material after enabling a mass flow which became hot and was controlled by that cause.

it attains by heating to whenever -- having -- consequently, a sheet material -- parenchyma top heat curing -- and

The approach according to claim 3 of hardening on parenchyma.

5. before Process C -- the [ of Sheet Material ] -- Process Which Paints 2 Main Front Faces -- Further -- \*\*\*

The approach according to claim 1 of coming out and changing.

6. after Process C -- the [ of Sheet Material ] -- Process Which Paints 2 Main Front Faces -- Further - - \*\*\*

The approach according to claim 1 of coming out and changing.

7. Approach According to Claim 1 Thermosetting Sensible-Heat Adhesives Express Sensible-Heat Adhesion Property with Room Temperature

8. -- a sheet material -- the parenchyma top whole of the thickness -- continuing -- heat curing -- a sexual feeling -- hot glue -- \*\*\*\*

The approach according to claim 1 of coming out and changing.

9. Thermosetting Sensible-Heat Adhesives are I Acrylic Ester or Methacrylic-Acid S.

The prepolymer which changes including Tell or monomer syrup, ii epoxy resin, ii

i) Appearance which consists of a photopolymerization initiator and a thermal activation curing agent for iv epoxy resins

The approach according to claim 1 of changing including the photochemical-reaction product of \*\*\*\*\*.

10. The approach according to claim 9 a start ingredient changes including a chain transfer agent further.

11. Heat-Curing Agent Sensible-Heat Adhesives

a) Alkyl acrylate by which an alkyl group is constituted from about 4-12 carbon atoms

Or the prepolymer or monomer syrup 10 which changes including methacrylate

Zero weight section,

b) An epoxy resin 25 - the 120 weight sections,

c) the photopolymerization initiator 0.01 - 5 weight sections -- and

d) The thermal activation curing agent 0.1 for said epoxy resins - 20 weight sections

since -- the approach according to claim 9 of changing including the photochemical-reaction product of the start ingredient constituted

12. Prepolymer or Monomer Syrup Also Spreads Alkyl Acrylate.

To claim 11 which changes including further \*\* methacrylate and the strengthening monomer which may be copolymerized

The approach of a publication.

13. Strengthening Monomer is Acrylic Acid, Isobornyl Acrylate, and N-Vinyl.

Caprolactam, N-vinyl-pyrrolidone, N-vinyl piperidone, N, and N-dimethyl

It is an account to claim 12 chosen from the group which consists of acrylamide and acrylonitrile.

The approach of \*\*.

14. Prepolymer or Monomer Syrup is Epoxy Functionality Monomer.

The approach according to claim 9 of containing and changing.

15. Epoxy Functionality Monomer is Glycidyl Methacrylate and GURIJISHI.

The approach according to claim 14 chosen from the group which consists of a JIRUA chestnut rate.

16. Prepolymer or Monomer Syrup Also Carries Out Alkyl Acrylate.

\*\* is the strengthening monomer 50 [ about ] to methacrylate 50 [ about ] - the about 98 weight section, and this appearance. -

The approach according to claim 12 of changing including the about 5 weight section.

17. Epoxy Resin is Phenol System Epoxy Resin and Bisphenol System EPOKI.

Si resin, a hydrogenation epoxy resin, an aliphatic series epoxy resin, and halogenation epoxy

The approach according to claim 11 chosen from the group which consists of resin.

18. The approach according to claim 11 a start ingredient changes including a chain transfer agent further.

19. A sheet material is the gestalt of an emblem, a badge, or an ornament element,

And claim 1 whose permanency base material is the metal by which the under coat was carried out or an under coat is not carried out

It is alike and is the approach of a publication.

20. \*\* to which a sheet material is the gestalt of a tape and the under coat of the permanency base material was carried out

\*\* is the approach according to claim 1 of being the metal by which an under coat is not carried out.

21. Gold with which under Coat of the Automobile Car Body was Carried Out, or under Coat of the Permanency Base Material is not Carried Out

- The approach according to claim 1 of being a group part.
22. The approach according to claim 1 a thermoplastic film is a polyimide film.
23. It is Account to Claim 1 whose Thermoplastic Film is Biaxial Extension Polyester Film.
- The approach of \*\*.
24. To Claim 1 whose Thickness of Thermoplastic Film is about 0.025 - 0.5Mm of Abbreviation
- The approach of a publication.
25. To Claim 1 whose Thickness of Thermoplastic Film is about 0.05 - 0.25Mm of Abbreviation
- The approach of a publication.
26. Approach according to claim 1 a sheet material changes including the poly caprolactone.
27. Approach according to claim 1 a sheet material changes including a nonwoven fabric.

---

[Translation done.]



## 手 続 補 正 書

平成 13 年 10 月 5 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成 07 年特許第 513817 号

2. 補正をする者

名称 ミネソタ・マイニング・アンド・  
マニマント・アクチビアリング・カンパニー

3. 代理人

住所 宇 540-0001  
大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 IMPビル  
青山寺吉事務所  
電話 (06) 6949-1261  
FAX (06) 6949-0361

氏名 斉 坦十 (6214) 万代 保



4. 補正対象品名

請求の範囲

5. 補正対象項目名

請求の範囲

6. 補正の内容

別紙の通り

(別紙)

## 請求の範囲

1. 第一および第二の主要表面を有し、その厚さのほぼ全体に亘って潜伏熱硬化性感圧接着剤を含んで成り、第一主要表面において感圧接着特性を表し、および第二主要表面において寸法安定性の熱可塑性フィルムを有する、恒久性基材または暫定基材にトポグラフィー特徴を与えるための硬化性シート材料であつて、該硬化性シート材料の第一主要表面が、恒久性基材または暫定基材に接触および接着するためのものであり、寸法安定性の熱可塑性フィルムを該硬化性シート材料の第二主要表面で露出させたままで硬化性シート材料を熱硬化および硬化することが、寸法安定性の熱可塑性フィルムと、接着された恒久性基材または暫定基材との間に平滑な転移を提供し、そして前記感圧接着剤が、硬化性シート材料を恒久性基材または暫定基材に接着する温度で感圧接着特性を示すことを特徴とする硬化性シート材料。

2. 硬化性シート材料が、熟硬化および硬化された状態にあり、寸法安定性の熱可塑性フィルムが塗装されている請求項1記載の硬化性シート材料。

3. *a)* 第一および第二の主要表面を有し、その厚さのほぼ全体に亘って潜伏熱硬化性感圧接着剤を含んで成り、第一主要表面において感圧接着特性を表し、および第二主要表面において寸法安定性の熱可塑性フィルムを有する硬化性シート材料を提供すること、

*b)* シート材料の第一主要表面を、寸法安定性の熱可塑性フィルムを前記シート材料の第二主要表面で露出させたままで、恒久性基材または暫定基材に接触および接着すること、

*c)* シート材料を実質上熱硬化および実質上硬化して、寸法安定性の熱可塑性フィルムと、接着された恒久性基材または暫定基材との間に平滑な転移を提供すること、および

*d)* 硬化したシート材料を暫定基材に接着する場合には、前記硬化したシート材

料を前記基材から外した後、そのシート材料の第一主要表面を恒久性基材に固定すること

の工程から構成される、恒久性基材にトポグラフィー特徴を与える方法であって、前記感圧接着剤が、工程⑥)において硬化性シート材料が恒久性基材または暫定基材に接着される温度で感圧接着特性を示すことを特徴とする、恒久性基材にトポグラフィー特徴を与える方法。

4. 第一および第二の主要表面を有し、その厚さのはば全体に亘って潜伏熱硬化性感圧接着剤を含んで成り、および第一主要表面において感圧接着特性を表す、恒久性基材にトポグラフィー特徴を与えるための硬化性シート材料であつて、前記熟硬化性感圧接着剤が、(a)強化ポリマーまたはコポリマー、(b)2-イソシアナートエチルメタクリレートのエガキシ付加物およびビスフェノールAのジグリシジルエーテル、(c)エボキシ基、ビニル基またはシラノール基と反応する有機官能基を有するシラン、(d)ポリカブロラクトンポリオール、および(e)ポリエステルポリマーから成る化合物のうち少なくとも1種を含有し、該感圧接着剤が、シート材料の第1主要表面が恒久性基材または暫定基材と接着するように恒久性基材または暫定基材に接触される温度で感圧接着特性を示す接着剤を意味し、

硬化性シート材料が、実質上熱硬化および実質上硬化されると、その第二主要表面と、第一主要表面に接着された恒久性基材または暫定基材との間に平滑な転移を提供することを特徴とする硬化性シート材料。

5. 強化コポリマー(a)が、メチルメタクリレート/ブチルメタクリン-トのコポリマー、ポリエチルメチルメタクリレート、およびポリイソブチルメタクリレートから成る群より選択される請求項4記載の硬化性シート材料。

6. ポリエステルポリマー(e)が、直鎖で飽和のもの、および半結晶性コポリエステルを包含する請求項4記載の硬化性シート材料。

7. 硬化性シート材料が、熟硬化および硬化された状態にあり、該シート材料の第二主要表面が塗装されている請求項4~6のいずれかに記載の硬化性シート材料。

8. a) 第一および第二の主要表面を有し、その厚さのはば全体に亘って潜伏

熱硬化性感圧接着剤を含んで成り、第一主要表面において感圧接着特性を表す硬化性シート材料を提供すること、

b) シート材料の第一主要表面を、その第二主要表面を露出させたままで、恒久性基材または暫定基材に接触および接着すること、および

c) シート材料を熱硬化および硬化して、その第二主要表面と、接着された恒久性基材または暫定基材との間に実質上平滑な転移を提供すること

の工程から構成される、恒久性基材にトポグラフィー特徴を与える方法であつて、前記熱硬化性感圧接着剤が、

一強化ポリマーまたはコポリマー、

二-イソシアネートニチルメタクリルートのエポキシ付加物およびビスフェノールAのジグリジルエーテル、

一エポキシ基、ビニル基またはシラノール基と反応する有機官能基を有するシラン、

一ポリカブロラクトンポリオール、および

一ポリエステルポリマー

から成る化合物のうち少なくとも1種を含有し、該感圧接着剤が、工程b)において硬化性シート材料が恒久性基材または暫定基材に接着される温度で感圧接着特性を示す接着剤を意味する、恒久性基材にトポグラフィー特徴を与える方法。

9. 前記工程(c)の最もしくは工程(c)の後で、露出された硬化性シート材料の第二主要表面、または露出された<sup>テ</sup>法安定性の熱可塑性フィルムを差装する工程を更に含む請求項3または8記載の方法。

10. 硬化性シート材料が、エンブレムもしくは記章、装飾要素またはテープであり、恒久性基材が、下塗りをしたまたは下塗りしていない金属である請求項3または8記載の方法。

11. 恒久性基材が、下塗りをしたまたは下塗りしていない自動車の金属部分である請求項3または8記載の方法、

12. 硬化性シート材料が、エンブレムもしくは記章、装飾要素またはテープであり、恒久性基材が、下塗りをしたまたは下塗りしていない金属である請求項

1、2、4、5および6のいずれかに記載の硬化性シート材料。

13. 恒久性基材を更に含んで成り、該恒久性基材が、ト塗りをしたまたは下塗りしていない自動車の金黒部分である請求項1、2、4、5および6のいずれかに記載の硬化性シート材料。

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平9-505334

(43)公表日 平成9年(1997)5月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	
C 0 9 J	J G V	6904-4 J	C 0 9 J	5/06 J G V
4/02	J B P	7824-4 J		4/02 J B P
5/00	J G T	6904-4 J		5/00 J G T
7/00	J H L	6904-4 J		7/00 J H L
7/02	J H R	6904-4 J		7/02 J H R
		審査請求 未請求	予備審査請求 有	(全 43 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-513817
(86) (22)出願日	平成6年(1994)10月5日
(85)翻訳文提出日	平成8年(1996)5月9日
(86)国際出願番号	PCT/US94/11330
(87)国際公開番号	WO95/13327
(87)国際公開日	平成7年(1995)5月18日
(31)優先権主張番号	08/150, 212
(32)優先日	1993年11月10日
(33)優先権主張国	米国(US)
(81)指定国	E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), A U, C A, C N, J P, K R

(71)出願人	ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャーリング・カンパニー アメリカ合衆国55133-3427、ミネソタ州、 セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 33427番、スリーエム・センター (番地の表示なし)
(72)発明者	ジョンソン、マイケル・エイ アメリカ合衆国55133-3427、ミネソタ州、 セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 33427番 (番地の表示なし)
(74)代理人	弁理士 青山 葦 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トポグラフィー形成法

(57)【要約】

本発明は、熱硬化性感熱接着剤成分を含んで成るシート材料を用いた、恒久性基材にトポグラフィー特徴を与える方法に関する。シート材料の端が、熱硬化反応前に流れることにより、シート材料の露出した表面と恒久性基材の間に平滑な転移ラインが提供される。

**【特許請求の範囲】**

1. a) 第一および第二の主要表面を有し、その厚さのほぼ全体に亘って潜伏熱硬化性感圧接着剤を含んで成り、および第一主要表面において感圧接着剤特性を表す分割された硬化性シート材料を提供すること、  
b) シート材料の第一主要表面を、シート材料の第二表面を露出させたままで、恒久性基材または暫定基材に接触および接着すること、  
c) 初め、シート材料の実質上厚さ方向で制御されたマス流動が可能となるよう、該シート材料を実質上熱硬化および実質上硬化して、シート材料の第二表面と、それに接着した恒久性基材または暫定基材との間に実質上平滑な転移を提供すること、および  
d) 硬化シート材料を暫定基材に接着する場合には、前記硬化シート材料を前記基材から外した後、シート材料の第一主要表面を恒久性基材に固定することの工程から構成される恒久性基材にトポグラフィー特徴または保護特徴を与える方法。
2. 上記工程 b) が、恒久性基材へシート材料の第一主要表面を接触および接着させることを伴う請求項 1 に記載の方法。
3. 上記工程 c) が、シート材料を加熱することで達成される請求項 1 に記載の方法。
4. 上記工程 c) が、シート材料を、その弾性率を下げるのに十分な温度に加熱し、それにより制御されたマス流動を可能とした後、シート材料をより高い温度に加熱することにより達成され、その結果、シート材料を実質上熱硬化および実質上硬化する請求項 3 に記載の方法。
5. 工程 c) の前に、シート材料の第二主要表面を塗装する工程をさらに含んで成る請求項 1 に記載の方法。
6. 工程 c) の後で、シート材料の第二主要表面を塗装する工程をさらに含んで成る請求項 1 に記載の方法。
7. 热硬化性感熱接着剤が、室温で感熱接着特性を表す請求項 1 に記載の方法

。

8. シート材料が、その厚さの実質上全体に亘って熱硬化性感熱接着剤を含んで成る請求項1に記載の方法。

9. 热硬化性感熱接着剤が、i) アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを含んで成るプレポリマーまたはモノマーシロップ、ii) エポキシ樹脂、iii) 光重合開始剤、およびiv) エポキシ樹脂用熱活性化硬化剤から構成される出発材料の光化学反応生成物を含んで成る請求項1に記載の方法。

10. 出発材料が、連鎖移動剤をさらに含んで成る請求項9に記載の方法。

11. 热硬化剤感熱接着剤が、

a) アルキル基が約4～12個の炭素原子から構成されるアルキルアクリレートもしくはメタクリレートを含んで成るプレポリマーまたはモノマーシロップ10重量部、

b) エポキシ樹脂25～120重量部、

c) 光重合開始剤0.01～5重量部、および

d) 前記エポキシ樹脂用の熱活性化硬化剤0.1～20重量部

から構成される出発材料の光化学反応生成物を含んで成る請求項9に記載の方法。

。

12. プレポリマーまたはモノマーシロップが、アルキルアクリレートもしくはメタクリレートと共に重合し得る強化モノマーをさらに含んで成る請求項11に記載の方法。

13. 強化モノマーが、アクリル酸、イソボルニルアクリレート、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピペリドン、N,N-ジメチルアクリルアミドおよびアクリロニトリルからなる群より選ばれる請求項12に記載の方法。

14. プレポリマーまたはモノマーシロップが、エポキシ官能性モノマーをさらに含んで成る請求項9に記載の方法。

15. エポキシ官能性モノマーが、グリシジルメタクリレートおよびグリジングルアクリレートからなる群より選ばれる請求項14に記載の方法。

16. プレポリマーまたはモノマーシロップが、アルキルアクリレートもしくはメタクリレート約50～約98重量部、および同様に強化モノマー約50～約

5 重量部を含んで成る請求項 1 2 に記載の方法。

17. エポキシ樹脂が、フェノール系エポキシ樹脂、ビスフェノール系エポキシ樹脂、水素化工エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、およびハロゲン化工エポキシ樹脂からなる群より選ばれる請求項 1 1 に記載の方法。

18. 出発材料が連鎖移動剤をさらに含んで成る請求項 1 1 に記載の方法。

19. シート材料が、エンブレムもしくは記章または装飾要素の形態であり、かつ恒久性基材が、下塗りされたまたは下塗りされていない金属である請求項 1 に記載の方法。

20. シート材料が、テープの形態であり、かつ恒久性基材が下塗りされたまたは下塗りされていない金属である請求項 1 に記載の方法。

21. 恒久性基材が、自動車車体の下塗りされたまたは下塗りされていない金属部分である請求項 1 に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****トポグラフィー形成法****関連出願に関する相互参照**

関連出願は、国際特許出願第PCT/US93/03469号、国際特許出願公開第93/23487号（公開日1993年11月25日）である。

**発明の分野**

本発明は、トポグラフィー特徴を基材に与える方法に関する。

**発明の背景**

米国特許第5,086,088号には、アクリレート感圧接着剤と、熱硬化キュー  
アーカーを与えるエポキシ樹脂を含んで成る潜伏熱硬化性感圧接着剤組成物が開示さ  
れている。接着剤組成物は、自動車の車体に屋根形成品を固定するのに有用であ  
るとして開示されている。

**発明の概要**

本発明は、

- a) 第一および第二の主要表面を有し、その厚さのほぼ全体に亘って潜伏熱硬化  
性感圧接着剤を含んで成り、および第一主要表面において感圧接着剤特性を表す  
分割された硬化性シート材料を提供すること、
- b) シート材料の第一主要表面を、シート材料の第二表面を露出させたままで、  
恒久性基材または暫定基材に接触および接着すること、
- c) 初めは、シート材料の実質上厚さ方向で制御されたマス流動が可能となるよ  
うに、該シート材料を実質上熱硬化および実質上硬化して、シート材料の第二表  
面と、それに接着した恒久性基材または暫定基材との間に実質上平滑な転移を提  
供すること、および
- d) 硬化シート材料を暫定基材に接着する場合には、前記硬化シート材料を前記  
基材から外した後、シート材料の第一主要表面を恒久性基材に固定（例えば、接  
着）すること

の工程から構成される恒久性基材にトポグラフィー特徴または保護特徴を与える

新しい方法を提供するものである。

好ましい方法において、第一段階では、シート材料を恒久性基材に接着する。本発明の方法は、シート材料を下塗りをしたまたは下塗りしていない金属の自動車用部品または車体へ適用して、金属部品をシールするかあるいはエンブレムもしくは記章またはトリミングのような装飾要素を与えるのに特に有用であることが分かっている。得られたラミネートは、硬化したシート材料が基材と比べて平滑で丸みのある端部を表すため、審美性があり、かつ自動車の残りの部分と適合するもしくは補足するために塗装または別の方法で望まれるように装飾され得る。

本発明のもう一つの適用方法は、標識または他の物品を作製するのに使用したシート材料とは別の接着剤を用いて、その後、恒久性表面に接着される標識などの製作においてである。

#### 発明の詳細な説明

本発明の方法で用いられるシート材料は、潜伏熱硬化性感熱接着剤を含んで成る。「感熱接着剤」とは、接着剤が、本発明の方法の工程 b)においてシート材料を恒久性基材または暫定基材と接触させる温度で感熱接着特性を表すことを意味する。一般に、上記工程に要する温度は、室温～約 400°F の間である。接着剤が、22°C ぐらいの室温で感圧接着特性を表すことが、実際には好ましい。

シートを置き換える必要があり得るかまたは基材への初期接着が望ましくない特定の利用において、シートは、室温では粘着性がないが、その後、加熱すると粘着性になることが望ましい。

シート材料中に含まれる熱硬化性感熱接着剤の組成は、本発明の方法で用いること、シート材料の端での制御された流動が可能であれば弾性率が低下して、シート材料の露出表面とそれに接着された基材との間に平滑な転移ラインをもたらすようなものである。「制御された流動」は、第一主要表面を表すシート材料の x-y 平面の寸法に実質的な変化がないという意味である。典型的に、シート材料は、打ち抜きまたはナイフスリッチングもしくはレーザースリッチングのような方法で、所望の形状および寸法に形成されて、鮮明な転移ラインをもたらす。

上述の制御された流動が生じた後、潜硬化または架橋化学薬品を活性化して

、シート材料およびその中の感熱接着剤を硬化する。そのような硬化を伴うことは、シート材料の感熱接着性を実質上すべて失うことであり得る。本発明の好ましい方法において、制御されたマス流動およびその後の熱硬化（すなわち、硬化および／または架橋）反応は、シート材料を加熱することに起因する。

本発明の方法で使用されるシート材料は、その厚さのほぼ全体に亘って潜伏熱硬化性感熱接着剤を含んで成る。好ましくは、シート材料は、その厚さ全体に亘って接着剤を含んで成る。

熱硬化性感熱接着剤は、好ましくは、i) アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルから成るプレポリマー（すなわち、典型的に約100～10,000 cps の間の粘稠なシロップまで部分重合しもの）またはモノマーシロップ、ii) エポキシ樹脂、iii) 光重合開始剤、およびiv) エポキシ樹脂用の光活性化硬化剤を含んで成る出発材料の光化学反応生成物から構成される。そのような組成物を、便宜上、比較的厚い断面を含む様々な厚さで塗布して重合してよい。

光重合性プレポリマーまたはモノマーシロップは、アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル、および場合により共重合性強化コモノマーを含有する。アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルは、アルコール基中の炭素数が約4～約12である非分枝のアルコールの単官能のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである。この種のエステルとしては、n-ブチルアクリレート、ヘキシリカルアクリレート、2-エチルヘキシリカルアクリレート、オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、デシルアクリレートおよびドデシルアクリレートが挙げられる。エステルの混合物を用いてよい。

共重合性強化モノマーは、所望により、好ましくは、アクリル酸、イソボルニルアクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピペリジン、N,N-ジメチルアクリルアミドおよびアクリロニトリルのようなモノマーからなる群より選ばれる。好ましい強化モノマーは、上記で列記した窒素含有モノマーの如く窒素を含有している。強化モノマーは、一般に、該強化モノマーから調製されたホモポリマーのガラス転移点が、用いたアクリル酸エステル

またはメタクリル酸エステルから調製されたホモポリマーよりも高いように選ば

れる。

プレポリマーまたはモノマーシロップが、アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルと強化コモノマーの両者を含んで成る場合、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルは、一般に、約50～95重量部の量で含まれ、強化コモノマーは、約50～5重量部の相対量で含まれる。当業者は、所望の感熱接着特性を得るために強化モノマーの種類および量を変えることができよう。

所望により、出発材料として、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルおよび強化モノマーと合わせて、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、または別のエポキシ官能性モノマーを用いるのが好ましいこともある。所望により、そのようなエポキシ官能性モノマーは、好ましくは、使用されるモノマー100重量部当たり約0.1～10重量部の量で含まれる。

強化材料または架橋材料として有用な別のエポキシ官能性オリゴマーは、2-イソシアナトエチルメタクリレートのエポキシ付加物およびビスフェノールAのジグリシジルエーテルである。有用な強化剤は、材料の溶融流動特性にほとんど影響を与えるずに、硬化した組成物の弾性率を低下させる。

硬化した組成物の強化は、エポキシ基と反応し得る有機官能基またはビニル基、並びに適する無機フィラーの表面でシラノール基と反応し得るシラン官能基を有するシランの使用によっても影響を受けることがある。

シランは、通常、ヒュルス・アメリカ・インコーポレイテッド(Huls America, Inc.)を含む多数の様々な製造元から市販されている。シランの混合物を使用してもよい。有用な態様において、異なる官能基を有する2種のシランの混合物を使用することができる。例えば、第一のシランは、エポキシ樹脂のオキシラン基と選択的に反応する官能基を含有してよく、かつ第二のシランは、アクリレートと反応する官能基を含有する。実際には、その後、シリカフィラーは、架橋成分として供給して、熱硬化性感熱接着剤のエポキシ相およびアクリレート相を結合し得る。このように作用する市販されているシランのブレンドは、ヒュルスG6720(エポキシシラン)とヒュルスM8550(メタクリレートシラン)である。ブレ

ンドは、比1：1で使用され得るが、それぞれのシランの量を、組成中のアクリレートとエポキシの比に対して調節することができる。

強化は、適するポリマーまたはコポリマーを組成物に添加することでも達成され得る。有用な強化ポリマーおよびコポリマーは、ガラス転移点が約25℃より高いものである。ポリマーまたはコポリマーは、アクリレートモノマーを溶解し得るものである。いくつかのポリマーは、溶液を形成するために、ポリマー／アクリレートモノマー混合物を加熱する必要があり得る。有用なポリマーの具体例は、ポリ(ビニルブチラール)のようなポリアセタールであり、コポリマーの例は、メチルメタクリレート／ブチルメタクリレート、ポリエチルメチルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレートなどである。適するコポリマーは、ローム・アンド・ハース(Rohm & Haas)からアクリロイド(Acryloid、登録商標)B-66、アクリロイドB-60およびアクリロイドB-67として市販されている。。

好ましいポリマーは、硬化した組成物の弾性率を高めるだけでなく、シートへの塗料の接着性を向上させることから、ポリビニルブチラール(PVB)である。好ましくは、PVBは、アクリレートモノマーへ溶解するのに十分なヒドロキシル官能性を有している。約9～13%の間のヒドロキシル官能性が、有用であることが分かっている。PVBは、アクリレート100部に対して約10～120部の量で使用され得る。混合物の高粘度は、特定の装置には必要であり得るが、より高い量を使用することができる。強化を高めるためには、PVBの好ましい量は、アクリレート100部につき約20～80部の間である。

ポリ(ビニルブチラール)樹脂は、様々な分子量などを有する種々の等級で、ブトヴァール(Butvar、登録商標)という商標でモンサント(Monsanto)から販売されている。より高い分子量の樹脂は、過剰流動を必要としない場合に有用であるが、より優れた溶融流動が望まれる構造では、より低い分子量(すなわち約40,000未満)が有用である。ポリ(ビニルブチラール)を十分な量で添加してシート材料の粘着性を低下または排除することもできる。

感熱接着剤において有用なアクリルコポリマーは、非常に安定な組成物である。安定であるため、本発明の方法で使用されるシート材料は、組成物の感熱接着基

を分解することなく、エポキシ樹脂を硬化するのに必要な加熱条件に付され得る。他の種類の感熱接着剤は、接着性の部分的または全体的な損失を経験して、エポキシ樹脂を熱硬化するのに要する条件（すなわち、長さおよび昇温）の前に、接着した構造部分のような基材からシート材料を剥離させことがある。

さらに、光重合性アクリルもしくはメタクリルプレポリマーまたはモノマーシロップと、光重合性ポリマーはいずれも、エポキシ樹脂との安定な混合物を形成する。

有用なエポキシ樹脂は、1分子当たり平均1つ以上、好ましくは少なくとも2つのエポキシ基を含有する化合物の群より選ばれてよい。エポキシ樹脂は、好ましくは、取り扱い目的のために、室温で液体か半液体である。液体および固体の樹脂の混合物が最も好ましい。代表例としては、フェノール系エポキシ樹脂、ビスフェノール系エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール系エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、脂環式およびハロゲン化ビスフェノール系エポキシ樹脂が挙げられる。エポキシ樹脂の混合物を用いてもよい。

好ましいエポキシ樹脂としては、ビスフェノール系エポキシ樹脂が挙げられ、最も好ましいエポキシ樹脂は、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの反応によって形成されるビスフェノールAのジグリシジルエーテルである。

エポキシ樹脂は、一般に、プレポリマーまたはモノマーシロップ100重量部当たり約25～120重量部の量で含まれる。

プレポリマーまたはモノマーシロップを重合するのに用いられる光開始剤は、例えば、紫外線によって活性化し得る通常のフリーラジカル光開始剤であってよい。適する光開始剤の例は、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オノン [チバ・ガイギー・コーポレイション(Ciba-Geigy Corporation)製イルガキュア(Irgacure、登録商標)651] である。光開始剤は、典型的には、プレポリマーまたはモノマーシロップ100重量部当たり約0.01～5重量部の量で用いられる。

熱活性化硬化剤を、熱を加えてエポキシ樹脂を硬化するために添加する。硬化剤は、どのような種類のものでもよいが、好ましくは、ジシアソジアミドまたは

ポリアミン塩から成る群より選ばれるアミン系硬化剤である。様々な製造元から入手できる [例えば、オミクロン・ケミカル(Omicron Chemical)製オミキュアー(Omicure、登録商標)および味の素化学(Ajinomoto Chemical)製アジキュアー(Ajicure、登録商標)]。熱活性化硬化剤は、典型的には、プレポリマーまたはモノマーシロップ100重量部当たり約0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の量で使用される。エポキシ樹脂の硬化を達成するためには、十分な硬化剤を使用すべきである。

例えば、シート材料を使用し得る自動車用塗装サイクルには多数の問題点があるため、シート材料がさらされる熱は、エポキシ樹脂を完全に硬化するには不十分であることがある。この場合、樹脂を、より低い温度で完全に硬化できるか、またはより短い時間熱にさらすと完全に硬化できるため、促進剤をプレポリマーブレンドに添加するのが有利であることがある。イミダゾールおよび尿素誘導体は、本発明の以下の実施例に示されるように、未硬化のエポキシ樹脂を含有するアクリル系材料の寿命を延ばすことができるため、本発明の実施において促進剤として使用するのに、特に好ましい。本発明で使用するのに実際に最も好ましいイミダゾールは、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジンイソシアヌレート、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、ヘキサキス(イミダゾール)ニッケルフタレートおよび2,4-ジアミノ-6[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、並びにトルエンビスジメチルウレアである。そのような促進剤を、典型的には、プレポリマーまたはモノマーシロップ100重量部当たり約20重量部までの量で用いてよい。

加熱に対応して所望の流動特性を表すシート材料を提供するために、熱硬化性感熱接着剤を調製するのに使用される出発材料中に連鎖移動剤を含むことが望ましいことがある。そのような包含は、分子量分布がより広い、より低い分子量のアクリルポリマーを得ることを促進する。

ポリカプロラクトンポリオールを潜伏熱硬化性感熱接着アクリレート-エポキシ組成物に添加することは、熱硬化時に組成物の流動特性を高めると同様に低温

での塗料接着性を向上することが分かった。

本発明の実施において有用なポリカプロラクトンポリオール（以下、ポリカプロラクトン類ともいう。）としては、米国特許第3,169,945号に記載されているものが挙げられ、参照によって本発明に包含される。好ましいポリカプロラクトンポリオールは、以下の構造：



（式中、Rは、二価のアルキレン基、およびnは、約2～200である。）  
で表されるものである。有用な市販のポリカプロラクトンポリオールは、ジオールおよびポリマーとして、ユニオン・カーバイド・インコーポレイテッド(Union Carbide, Inc.)からトーン(Tone、登録商標)という商品名で入手できる。

ポリエステルポリマーが、本発明の実施において有用な添加物であることも分かった。好ましいポリエステルは、カルボキシル末端基または水酸末端基を有し、かつ数平均分子量が約7,500～200,000の間、特に約10,000～50,000の間、最も好ましくは約15,000～30,000の間であるポリエステルである。ポリエステルポリマーは、直鎖、飽和および半結晶性コポリエステルでもあることが好ましい。適する市販のコポリエステル材料としては、ヒュルス・アメリカ・インコーポレイテッド製ダイナポル(Dynapol、登録商標)S1402、ダイナポルS1358、ダイナポルS1227、ダイナポルS1229、ダイナポルS1359およびダイナポルS1401が挙げられる。

熱硬化性感熱接着剤中に混ぜることができる他の有用な材料としては、フィラー、顔料、繊維、織布および不織布、発泡剤、酸化防止剤、安定化剤、難燃剤、および粘度調整剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

特に、不織布または粗く織ったスクリム材料は、シート材料を強化するのに有用であることが分かっている。不織布を、シート材料に接着するポリマー繊維（例えば、ポリエステル、ナイロン、ポリプロピレン、酢酸セルロース、アセテートおよびそれらのブレンド）から形成することができる。それは、比較的薄い（例えば、約0.005～約0.1mm）材料であることが好ましい。スクリム材料の有用な厚さは、シート材料の厚さに依存して変えることができるが、典型的には、

シートの厚さの約20%未満であり、好ましくは、不織布の厚さは、シートの厚さの10%未満である。以下に述べるように、結合中に空気をトラップした溝に使用される不織材料の基本重量は、好ましくは約 $5\sim 20\text{ g/cm}^2$ である。適する不織材料は、三菱石油(Mitsubishi Petrochemical Co.)からセレックス(Cerex、登録商標)という商品名で、およびリーメイ・インコーポレイテッド(Reemay Inc.)からシンテックス(Syntex、登録商標)という商品名で市販されている。不織材料は、シート材料内に包含されるか、またはシート材料の一方の面または両面上に配置されていてよい。

長い纖維、糸およびフィラメントも、シート材料を強化するのに有用であることも分かった。好ましい纖維の纖維直径は $5\mu\text{m}$ よりも大きく、かつシート材料の厚さの約10分の1未満である。纖維およびフィラメントを、ポリエステル、ナイロン、サセテート、セルロースなどから製造することができる。使用される纖維およびフィラメントの数は、必要とされる強化量に依存して変化する。使用され得る纖維、糸またはフィラメントの数は、幅 $1\text{ cm}$ 当たり約 $1\sim 2000$ 本までで変えられ得る。実際、幅 $1\text{ cm}$ 当たりの纖維またはフィラメントの数は、フィラメントのコストおよび取り扱い易さから、約 $1\sim 200$ 本の範囲であろう。

用途の露出温度（すなわち、約 $200^\circ\text{C}$ までのオープン塗装硬化サイクルまたは寒い気象温度）において寸法安定性である熱可塑性フィルムを、シート材料にラミネートして、塗装に大変平滑な表面を与えることができる。有用なフィルムとしては、厚さが約 $0.025\sim 0.5\text{ mm}$ 、好ましくは約 $0.05\sim 0.25\text{ mm}$ の範囲のポリイミドフィルムおよび2軸延伸ポリエステルフィルムが挙げられる。

本発明の方法に用いられるシート材料は、光重合性モノマーおよび光重合開始剤と一緒に予備混合することにより、好ましく調製される。その後、プレミックスを、約 $500\sim 5,000\text{ cps}$ の範囲の粘度まで部分重合して、塗布可能なシロップを得る。あるいは、モノマーを、熱分解親水性シリカのようなシキソトロピー剤と混合して塗布可能な厚さを得ることができる。その後、エポキシ樹脂および熱活性化硬化剤のような他の成分を、光重合する前にシロップに添加す

る。

上記の組成物を可撓性支持ウェブ、好ましくは紫外線を透過するシリコーン剥離ライナー上に塗布して、不活性な（実質上酸素を含まない）雰囲気（例えば窒素雰囲気）中で重合する。米国特許第4,181,752号【マーテンズ(Martens)ら】に記載のごとく、光活性な被覆層を紫外線を実質上透過するプラスチックフィルムで被覆し、かつ空气中で該フィルムを介して（紫外線）照射することにより、十分に不活性な雰囲気を達成することができる。その後、本発明の方法において、得られたシート材料を使用するのが望まれるときに、ライナーを除去して得る。

不織材料をシリコーン剥離ライナーの上に配置し、かつ不織布上に組成物を塗布することにより、不織布をシート材料に組み込むことができる。重合前に纖維を被覆したシロップの上に置くことにより、纖維またはフィラメントをシート材料中に包含させることもできる。

あるいは、シート材料が不織布または纖維に接着するのに十分に粘着性であれば、不織布および纖維またはフィラメントを、ニップロールのような通常の装置を用いて仕上がったシート材料にラミネートしてよい。シート材料が粘着性でなければ、不織布または纖維を、シート材料を加熱して、ラミネートすることにより、または加熱したニップロールを用いることにより、シート材料にラミネートすることができる。熱を用いる場合、シート材料を、シート材料の熱硬化温度以下の温度に維持しなければならない。

不織布または纖維をシート材料の表面に接着すると、別の長所が付与されることが見つかった。シート材料をシールされる表面に適用するときに、特にシート材料が粘着性であれば、シート材料と表面の間に空気をトラップすることができる。シート材料を加熱して熱硬化するときに、空気は膨張して気泡となる。適用されたシート材料を冷却すると、気泡は崩壊して不体裁なクレーターを残す。シート材料の外側表面に接着された不織布または纖維を使用する長所は、シート材料の纖維または不織布側を表面に接着するときに、トラップした空気を逃がすために溝が与えられることである。それにより、シート材料を加熱すると、接着剤は、不織布を介してまたは纖維の周囲で流れて、クレーターを作ることなく表面

に結合する。

不織布を、シート材料の一部のみまたはシート材料全部を被覆するために適用してよい。

本発明の方法は、工業上多数の利用がある。一つの有用な方法は、自動車産業であり、自動車の金属接合部品をシールするプロセスにおいて有用であり得る。このプロセスでは、上述の方法のようにして、最初にシート材料を調製する。その後、シート材料を接合部品上に適用してシールする。シート材料が硬化する前に流れるため、完全なシールおよび結合が得られる。シート材料の端部の制御された流れの結果として、審美性のある表面外観が達成される。その後、硬化したシート材料の露出表面を、自動車車体と調和させるために、塗装するかまたは別 の方法で装飾され得る。

本発明の方法の別の利用は、自動車車体のような表面への、エンブレムもしくは記章または装飾要素の適用においてである。エンブレムまたは記章の例は、自動車製造者のロゴである。装飾要素の例は、自動車車体の湾曲部を高めて強調し、かつ、形状を得るために複雑な金属打ち抜きを必要とせずに、下塗り金属基材に保護を与えるトリミングである。そのような方法では、シート材料を、先ず、押出ダイ切断などによって所望のエンブレムもしくは記章または装飾要素の形状に成型する。それによって、本発明の方法の実施は、結合された表面に対して、平滑な転移ラインを有する審美的に満足なエンブレムまたは記章を与える。

本発明の方法のさらに別の適用では、シート材料を最初に接着する基材は、使い捨てラーナーのような暫定基材である。端部の制御された流れを与えるのと同様にシート材料を硬化した後、硬化したシート材料は、例えば、その後、硬化したシート材料に感圧接着特性が実質上ないことがあるため、シート材料自体とは別の接着剤系を用いて恒久性基材に固定（接着）されてよい。このように、本発明の方法は、記章のような成形硬化されたシート材料を木製のドアのような表面に適用するために使用され得る。

以下の実施例により、本発明をさらに説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。以下の実施例において、部は、特に断りのない限り、いずれ

も重量部を表す。実施例において使用した材料の量は、特に断りのない限り、重量部で表すものとする。

### 試験法

#### 250° F、剪断クリープ流れ試験

3/4 平方インチのテープ片を、2インチ×6インチのアルマイトパネル上に置く。テープの一番上に、約5.5 gの2インチ×1インチのアルマイト片を基材パネルと平行に置く。15ポンドのホイールで2回ロールして接触させる。線を引いて、小さいアルマイト片の初期位置を記す。その後、パネルを棚に垂直に吊して、250° Fのオーブン内に30分間置く。30分後、棚を取り出して、冷却する。冷却時に、パネルを棚から外して、小さなアルマイト片の位置に線を引いて印を付ける。初期位置と加熱後の位置との差を測定する (cm)。テープが非常に溶融し易くて、小さなアルマイト片が落ちれば、>15 cmの読みが記される。

#### 溶融流れの目視観察

1 平方インチのテープ片を、PPG ED-3150 [アドヴァンスド・コーティングズ・テクノロジー・インコーポレイテッド(Advanced Coatings Technology, Inc.)、ミシガン州] のような塗装プライマーで電気塗装した鋼板の上に置く。テープの付いた鋼板を、250° Fのオーブン内に30分間水平に置いた後、取り出して、室温まで冷却する。テープの目視評価は、以下の判定に基づいて成される。

1 =流れなし、テープの端は、直角である。

2 =幾らか流れあり、テープの端が、わずかに丸くなっている。

3 =より多くの流れあり、テープの端が、非常に丸くなっている。

4 =さらに多くの流れあり、テープが液化し始めている。

5 =ほとんど流れた、テープが液化した。

#### 硬化中の垂直流れ

試料を約2.54 cm×1.27 cmに切断し、塗装プライマー [(アドヴァンスド・コーティングズ・テクノロジー・インコーポレイテッド(ミシガン州) 製 PPG ED-11プライマー] で電気塗装したパネルに接着して、硬化中の流れを測定

する。テープの底部位置に記しをした後、テープの付いたパネルを、177°Cのオーブン内に、20分間垂直に置く。その後、パネルを取り出して、室温まで冷却する。加熱前の記しから加熱および硬化後のテープの底部の位置までの流れの量を測定する（mm）。

#### 塗料接着性

約2.54cm×7.5cmに測定した試料を、PPC<sub>7</sub> ED-11塗装したパネルに適用して、177°Cで12分間加熱する。その後、パネルに、ベースコートHWB90394 [P·P·G·インダストリーズ・インコーポレイテッド(PPG Industries, Inc.)製白色ベースコート] で噴霧塗布し、オーブン内において121°Cで30分間焼付けする。2液型透明コーティング（A液はC N C T 2 A H、B液は、C N C T 2 B E）を手で混合して、ベースコート上に噴霧塗布した。塗装したパネルを、上記の第2サイクルで硬化する。その後、塗装したパネルを室温まで冷却し、少なくとも16時間状態調節する。その後、硬化した塗装表面をクロスハッチングして、シートへの塗料の接着性を試験することにより、塗装の塗料接着を評価する。ASTM D-3359-90に従って試験を行う。試験結果は、完全に残っている塗装表面の百分率として報告する（%）。

#### 引っ張り強さ

未硬化のもの（シート作製後）と熱硬化したもの（177°C、20分）の両者について、シートの引っ張り強さおよび伸びを測定する。ASTM 412-87に従って、上記の試料の長さ33.27mmを用いて、ジョ一分離速度50.8cm/分で、インストロン(Instron、登録商標)引っ張り試験機において、引っ張り強さおよび伸びを決定する。試料を、試験前に、硬化後少なくとも24時間状態調節する。引っ張り強さを、メガパスカル(MPa)で、および伸びを元の長さに対する百分率（%）で報告する。

#### オーバーラップ剪断強度

1.25cm×2.54cmストリップのシート材料を、2.5cm×5cmに測定した2枚のED-11パネル(アドヴァンスド・コーティングズ・テクノロジー・インコーポレイテッド製のPPG ED-11電気蒸着下塗りした鋼板パネル)の重なって

いる端の間に接着する。試料を、6.8 kg ローラーで2回パスして伸ばす。

最初の試験結果について、試料（熱硬化していない。）を、室温で20分間状態調節した後、パネルをインストロン引っ張り試験機のジョーに固定し、ジョーを、5 cm/分の速度で分離する。接着層破損時の力をMPaで記録する。

硬化剪断強度のために、試料を177°Cで12分間加熱した後、120°Cで30分間加熱し、その後、室温まで冷却して、試験前に16時間状態調節する。

#### 90° 剥離接着性

シート材料の1.27 cm × 15.24 cmストリップをアルマイトの0.13 mm厚ストリップにラミネートすることによって、剥離接着性を決定する。その後、ストリップをED-11パネルにラミネートして、2 kg ローラーで2回パスして伸ばす。その後、アルミニウム箔を、パネルをインストロン引っ張り試験機の掴み具(fixture)に取り付けて、クロスヘッド速度30.48 cm/分で90°の角度で剥離する。剥離接着性は、N/dmで記録する。

#### 硬化後の硬度

177°Cで20分間硬化した試料の硬度を、通常の硬度試験機を用いて測定し、試験結果を、ショナーA硬度で報告する。

#### 用語集

B A	: ブチルアクリレート (ユニオン・カーバイド)
N V C	: N-ビニルカプロラクラム [ビー・エー・エス・エフ(BASF)]
N N D M A	: N,N-ジメチルアクリルアミド [ジャーケム(Jar chem)]
アクリロイド(Acryloid)B-60	: メチルメタクリレート/ブチルメタクリレートコポリマー、Tg = 75°C [ローム・アンド・ハース(Rohm and Haas)]
エポン(Epon)828	: ビスフェノールAのジグリシジルエーテル [シェル・ケミカル(Shell Chemical)]
エポネックス(Eponex)1510	: ビスフェノールAの水素化ジグリシジルエーテル

## (シェル・ケミカル)

- トーン(Tone)0200 : ポリカプロラクトンジオール (ユニオン・カーバイド; M.W.=530)
- トーン0210 : ポリカプロラクトンジオール (ユニオン・カーバイド; M.W.=830)
- トーン0230 : ポリカプロラクチンジオール (ユニオン・カーバイド; M.W.=1250)
- トーン0240 : ポリカプロラクトンジオール (ユニオン・カーバイド; M.W.=2000)
- トーン0260 : ポリカプロラクトンジオール (ユニオン・カーバイド; M.W.=3000)
- トーンP300 : ポリカプロラクトンポリマー (ユニオン・カーバイド)
- トーンP767E : ポリカプロラクトンポリマー (ユニオン・カーバイド)
- ダイナポル(Dynapol)S1402 : ポリエステルコポリマー [ヒュルス・アメリカ・インコーポレイテッド(Huls America, Inc.)]
- K B - 1 : エサキュアー(Esacure)KB-1 : ベンジルジメチルケタール [サートマー(Sartomer)]
- Irg1010 : イルガノックス(Irganox、登録商標)1010酸化防止剤 [チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)]
- D I C Y : 超微粉碎ジシアンジアミド
- H I N P : ヘキサキス(イミダゾール)ニッケルフタレート
- M5(Cab-O-SilM5) : 親水性熱分解シリカ [キャボット・コーポレイション(Cabot Corporation)]
- 2 M Z アジン(Azine) : クレゾール(Curezol、登録商標)2MZアジン(Azine) : 2,4-ジアミノ-6[2'-メチルイミダゾリル-(1')エチル-s-トリアジン [エアー・プロダク

## ツ(Air Products)]

- C15-250 : ガラス微小球 [ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング・カンパニー(Minnesota Mining & Manufacturing Co.)]
- CBr : 四臭化炭素
- IRG651 : ベンジルジメチルケタール [イルガキュアー(Irgacure、登録商標)651チバ・ガイギー]
- エピコート(EPIKOTE) : この商品名のエポキシ樹脂は、同じ番号のエポン(Epon)材料に相当する。
- 2MAOK : 2,4-ジアミノ-6[2'-メチルイミダゾリル-(1')エチル-s-トリアジンイソシアヌレート付加エポキシ硬化剤 [シコク化学(Shikoku Chemical Co.Ltd.)製]
- ブトヴァール(Butvar)B-79 : 分子量34,000~38,000のポリビニルブチラール樹脂 [モンサント(Monsanto Co.)製]
- ブトヴァールB-76 : 分子量40,000~55,000のポリビニルブチラール樹脂 (モンサント製)

実施例1

モノマー比80/20のn-ブチルアクリレート/N-ビニルカプロラクタムの混合物100部を、イルガキュアー651光重合開始剤0.04部とブレンドして、紫外線(UV)光源を用いて、一定の窒素ページ下で、約3000cpsの粘度まで光重合した。イルガキュアー651さらに0.1部(チバ・ガイギー製)、エポン1001(シェル・ケミカル・コーポレイション製ビスフェノールAのジグリシジルエーテル)50部、エポン828(シェル・ケミカル・コーポレイション製ビスフェノールAのジグリシジルエーテル)30部、超微粉碎ジシアンジアミド硬化剤5.94部、トルエンビス-ジメチルウレア[オミクロン・ケミカルズ・インコーポレイテッド(Omicron Chemicals Inc.)製オミキュアー(Omicure、登録商標)24]5.04部、および連鎖移動剤としての3-メルカプトプロピオン酸0.05

部を加えた。混合物を、ラボラトリーミキサーにおいて約15分間で完全に混合し、ボールミルミキサーで、約16時間、ゆっくりと圧延させた。その後、混合物を、厚さ約 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ の透明シリコーン被覆ポリエステルライナー上に厚さ40ミル(1.016mm)でナイフ塗布し、第二の同様のポリエステルライナーで被覆した。テープの上部および下部に配置した、ウェヴ上部での強度 $1.82\text{ mW/cm}^2$ およびウェヴ下部での強度 $1.73\text{ mW/cm}^2$ の強度のUV光源[イー・アイ・ティー(E.I.T.:エレクトロニック・インストゥルメンテーション・アンド・テクノロジー・インコーポレイテッド(Electronic Instrumentation & Technology, Inc.)、スターリング(Sterling)、バージニア州)製ウヴィラッド(Uvirad)光量計(VR365CH3型)で測定]を用いて、被覆混合物を光重合した。合計UVエネルギーは、 $450\text{ mJ/cm}^2$ であった。

ライナーを上記の得られた接着シート材料から除去して、シート材料を鋼製シートに接着した。次いで、得られた積層品を、 $270^\circ\text{ F}$ に維持したオーブン内に20分間置いた。この熱サイクル中に、シート材料の端が流れて、シート材料の端と鋼製シートとの間に平滑な転移ラインが与えられた。

#### 実施例2

実施例1に従って、シート材料を調製し、幅1.5インチ( $1.27\text{ cm}$ )のテープに変えた。テープを、2枚鋼板を互いにスポット溶接することによって調製した窪んだラップジョイント内に置いた。ベースコート(PPG(ピツツバーグ、ペンシルバニア州)製「N H U 9 0 3 9 4 R」)を、テープ上に直接適用し、ラップジョイント/テープ積層品を、 $270^\circ\text{ F}$ に維持したオーブン内に20分間置いた。次いで、透明コート(PPG(ピツツバーグ、ペンシルバニア州)製DTC 5000)を適用した後、ラップジョイント/テープ積層品を上記の第二焼付けサイクルに通した。得られたシールされたラップジョイントは、審美的に満足な塗装外観を有していた。

#### 実施例3

連鎖移動剤を包含しないこと、並びに被覆可能なシロップに添加する超微粉碎ジアンジアミド硬化剤およびトルエンビス-ジメチルウレアの量が、それぞれ

10.8部および9.02部であった以外は実施例1に記載の成分（およびその量）並びに手順を用いて、接着シート材料を調製した。

シート材料を、実施例2に記載の如く、その後、縦んだラップジョイントに接着して加工されるテープに変えた。加工中、テープの端が流れたが、量は、実施例2の結果よりも少なく、テープの端と縦んだラップジョイントとの間に平滑な転移ラインが与えられた。

#### 実施例4～6

表1Aに列挙した成分を互いに混合し、用いた窒素含有共重合性モノマーの種類のみを変えて、3つの組成物を調製した。シロップ中のブチルアクリレートと窒素含有共重合性モノマーの比を、窒素含有モノマーを等量モル基準で維持するように変えた。量はいずれも重量である。

シロップ：アクリレート成分を光重合開始剤とブレンドして、紫外線（UV）光源を用いて、一定の窒素パージ下で光重合して、部分重合した「シロップ」を得た。ついで、このシロップを、エポキシ、エポキシ硬化剤およびその他の成分とブレンドして、溶液を得るまで混合した。

コーティング：この得られた組成物を真空脱気し、向かい合った表面にシリコン剥離被覆を行する2枚の透明な2軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルムの間のナイフコーティングのニップに供給した。ナイフコーティングを調節して、約40mJ/Lの被覆厚さを与えた。ナイフコーティングから出てくる被覆を、UV光源で照射し、それぞれの面に $1.29\text{ mW/cm}^2$ の強度において合計 $223\text{ mJ/cm}^2$ のエネルギーまで露光して、感熱変換テープを得た。このテープの特性を表1Bに示す。

表1A

シロップ	シロップA	シロップB	シロップC
ブチルアクリレート(BA)	76	78	72
N-ビニルピロリドン(NVP)	24	—	—
N,N-ジメチルアクリルアミド (NNDMA)	—	22	—
N-ビニルカプロラクタム(NVC)	—	—	28
エサキュアーKB-1(サートマー製 ベンジルジメチルケタール)	0.04	0.04	0.04
粘度(cps)	2160	2000	2320
組成物	実施例4	実施例5	実施例6
シロップA	100	—	—
シロップB	—	100	—
シロップC	—	—	100
DER331/エポン1001F (50/50)	80	80	80
エサキュアーKB-1	0.1	0.1	0.1
ジシアンジアミド	4.2	4.2	4.2
ヘキサキス(イミダゾール)ニッケル フタレート	2.1	2.1	2.1
アエロジル(Aerosil)R-972[デグッサ (Degussa)]	2	2	2
F-80ED[マツモト(Matsumoto)製 ポリマー微小球]	1.2	1.2	1.2

表1B

特性	実施例4	実施例5	実施例6
引っ張り強さ(未硬化)(psi)	83	5	95
伸び率(未硬化)(%)	1081	981	710
ゲル化率(EtOAc、24時間) (未硬化)	95(試料 溶解せず)	試料 部分溶解	87(試料 溶解せず)
引っ張り強さ(硬化:140℃、30分) (psi)	700	215	593
伸び率(硬化:140℃、30分)(%)	55	313	52
ダイナミック剪断アルミニウム (硬化:140℃、30分)(psi)	414	235	441

実施例7

上記の系の別の特性として、実施例4～6の硬化した変換テープ（140℃、30分）を、透過型電子顕微鏡によって分析した。いずれの試料も、連続アクリレート相内でエポキシドメインを現したが、実施例5の試料のこのエポキシドメインの大半の平均寸法（0.75 μm）は、実施例4の試料（0.18 μm）または実施例6の試料（0.25 μm）よりも随分大きかった。

#### 実施例8～11

表2Aに列挙した成分を互いに混合して、使用した非極性モノマー（BAまたはIOA）と、使用した窒素含有モノマー（NNDMAまたはNVC）が異なる4つの組成物を調製した。組成物をシロップ化し、実施例4～6に記載の手順で塗布した。塗布した混合物を、（テープの上部および下部に配置した）1.1～2.5 mW/cm<sup>2</sup>の強度のUV光源で光重合した。合計のUVエネルギーは、797 mJ/cm<sup>2</sup>であった。これらのテープの特性を、表2Bに示す。

表2A

シロップ	シロップA	シロップB	シロップC	シロップD
ブチルアクリレート	80	—	80	—
イソオクチルアクリレート	—	80	—	80
N,N-ジメチルアクリルアミド	20	20	—	—
N-ビニルカプロラクタム	—	—	20	20
エサキュア-KB-1	0.04	0.04	0.04	0.04
粘度 (cps)	36	264	8	484
組成物	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
シロップA	100	—	—	—
シロップB	—	100	—	—
シロップC	—	—	100	—
シロップD	—	—	—	100
エポン828	30	30	30	30
エポン1001F	50	50	50	50
エサキュア-KB-1	0.2	0.2	0.2	0.2
ジシアンジアミド	6	6	6	6
トルエンジイソシアナト				
ウレア	5	5	5	5

表2B

特性	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
250°F、剪断クリープ流れ (cm)	3.7	>15	1.5	1
溶融性目視評価 (段階: 1~5)	3	3	3	2

実施例12~16

表3Aに列挙した成分を合わせて混合し、シロップ中でNVCと組み合わせてNNDMAの量を増加させた5つの組成物を調製した。組成物を、シロップ化し、実施例4~6に記載の手順を用いて塗布した。塗布した混合物を、(テープの上部および下部に配置した)強度が1.1~2.5mW/cm<sup>2</sup>のUV光源を用いて

光重合した。合計UVエネルギーは、 $396\text{ mJ/cm}^2$  であった。これらのテープの特性を、表3Bに示す。

表3A

組成	実施例				
	12	13	14	15	16
シロップA： BA/NVC/NNDMA/KB-1(76/24/0/0.04)	100	—	—	—	—
シロップB： BA/NVC/NNDMA/KB-1(76/18/6/0.04)	—	100	—	—	—
シロップC： BA/NVC/NNDMA/KB-1(76/12/12/0.04)	—	—	100	—	—
シロップD： BA/NVC/NNDMA/KB-1(76/6/18/0.04)	—	—	—	100	—
シロップE： BA/NVC/NNDMA/KB-1(76/0/24/0.04)	—	—	—	—	100
エポン828	30	30	30	30	30
エポン1001F	50	50	50	50	50
エサキュアーKB-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ジシアンジアミド	6	6	6	6	6
TDI-ウレア	2	2	2	2	2

表3B

特性	実施例				
	12	13	14	15	16
250°F、剪断クリープ流れ(cm)	1.6	3.4	4.1	5.5	6.1
溶融性目視評価(段階：1～5)	1	2	3	3	3
ダイナミック剪断、ED-3150塗布した 鋼板 <sup>2</sup> (硬化：120°C、30分)(psi)	1060	791	662	354	267
T-剥離、ED-3150塗布した鋼板 (硬化：120°C、30分)(psi)	45	43	38	26	25
20分間保圧したED-3150からの 90°剥離(未硬化) (ポンド/0.5インチ)	4.3	7.9	8.4	9.1	8.6

2：PPGインダストリーズからED-3150として入手できる塗装プライナーで  
塗布した電着鋼板

以下の表4に列挙した成分(および量)を用い、一般には前記実施例の手順に従って、組成物を調製した。

表4

成分	量
B A / NNDMA (80 / 20)	100
イルガキュア-651	0.14
エピコート1001(シェル・ケミカル・インコーポレイテッド)	85
エポン828	15
ホワイトン(Whiton、登録商標)SB [白石工業会社 (Shiraisi Kogyo Kaisya, Ltd.)製炭酸カルシウム]	20
ジアンジアミド	7
2,4-ジアミノ-6-[2'-(メチルイミダゾイル)-(1')]-エチル-s-トリアジンイソシアヌレート付加物 (シコク化学製)	4
ジグリシジルメタクリレート	3
3-メルカプトプロピオン酸	0.02

### 実施例18

n-ブチラクリレート72部を、N,N-ジメチラクリルアミド28部および2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン光重合開始剤(チバ・ガイギー製イルガキュア-651)0.04部と混合して、アクリレートシロップを調製した後、混合物を、窒素雰囲気下で、約3000cpsの粘度まで紫外線により重合した。アクリレートシロップ100部、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン光重合開始剤(イルガキュア-651)0.1部、エピコート1001(シェル・ケミカル・インコーポレイテッド製)60部、エピコート828(シェル・ケミカル・インコーポレイテッド製)20部、超微粉碎ジアンジアミド(エアー・プロダクツ製)6部、2,4-ジアミノ-6-[2'-(メチルイミダゾイル)-(1')]-エチル-s-トリアジンイソシアヌレート付加物(シコク化学製2MA-OK)2部、シリカ(デグッ

サ製エロジルR-972)4部、K15ガラスバブル[ミネソタ・マイニング・ア

ンド・マニュファクチャリング・カンパニー製スコッチライト(Scotchlite、登録商標)] 4部、グリシジルメタクリレート3部、およびメルカプトプロピオニ酸0.2部を3時間混合することで、熱硬化性組成物を調製した。その後、混合物を脱気し、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚のシリコン剥離被覆ライナー上に厚さ2.0mmでナイフ塗布した。第二シリコーン剥離被覆ライナーを、塗布した組成物の上に載せ、ウェヴの上下の強度 $0.5\text{ mW/cm}^2$ 、および合計エネルギー入力 $800\text{ mJ/cm}^2$ を用いて実施例1の記載と同様にしてUV光で硬化して、シート材料を形成した。

試料を $20\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ に測って切断し、溶融シールテープを調製した。基本重量 $10\text{ g/m}^2$ のポリエステル不織布材料[三井石油化学製シンテックス(Syntex、登録商標)PS-R-055]を、 $10\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ の寸法に切断した。不織布を、溶融シールテープが不織布のそれぞれの面に露出するように、溶融シールテープの中央にラミネートした。

表面上に直径5mmで深さ0.5mmの窪みを有する3mm厚さの金属パネルにテープを適用し、窪みを不織布で被覆して試験した。その後、テープを付着したパネルを $140^\circ\text{C}$ のオーブンで30分間加熱した。パネルを室温まで冷却したところ、パネル上には欠陥が観られなかった。不織布を含まないシート材料を、同様に試験すると、窪みを被覆している溶融シールテープの領域に欠陥が見つかった。

#### 実施例19～21

B A、N N D M A、エポン828およびB 60を表4に示した重量部で添加し、混合して溶液を形成して、ロールミルに一晩置き、B 60を溶解させてエポキシ／アクリレート溶液を形成した。ポリカプロラクトンポリオール(トーン0240)を約 $70^\circ\text{C}$ に加熱して、エポキシ／アクリレート混合物に添加し、残りの成分を高剪断ミキサーを用いて添加した。

真空脱気した後、混合物を、2枚の $0.05\text{ mm}$ のシリコーン被覆ポリエステル剥離ライナーの間に $2\text{ mm}$ の厚さでナイフ塗布した。塗布した混合物を実施例

1の記載と同様にして、ウェヴ上部では $338\text{ mJ/cm}^2$ およびウェヴ下部で

は $314\text{mJ/cm}^2$ 、合計エネルギー $652\text{mJ/cm}^2$ のブラックライト放射線で硬化してシートを形成した。ウェヴ上部の強度は、 $2.09\text{mW/cm}^2$ 、ウェヴ下部の強度は、 $1.94\text{mW/cm}^2$ であった。

シートの引っ張り強さ、伸び率、および垂直流れを試験した。結果を表5に示す。表からは、ポリカプロラクトンポリオールを使用すると、シートの物理的特性と同様に流れ特性も変え得ることが分かる。

表4

	実施例19	実施例20	実施例21
B A	70	70	70
NN DMA	30	30	30
B 6 0	80	80	80
トーン0240	0	10	20
エポン828	20	20	20
KB-1	0.16	0.16	0.16
IRG1010	0.1	0.1	0.1
D I C Y	3	3	3
H I N P	1	1	1
C15-250	2	2	2
M 5	2.5	2.5	2.5

表5

	実施例19	実施例20	実施例21
初期引っ張り強さ (MPa)	2.7	2.2	2.0
初期伸び率 (%)	271	282	269
硬化後の引っ張り強さ (MPa)	807	648	540
硬化後の伸び率 (%)	136	165	147
流れ (mm)	2	3.5	5.5

### 実施例22～27

実施例19と同様にして、表6に示した材料を変えてこれらの試料を調製し、ウェヴ上部 $343\text{mJ/cm}^2$ およびウェヴ下部 $304\text{mJ/cm}^2$ 、合計エネル

ギー $647\text{mJ/cm}^2$ で硬化した。ウェヴ頂点での強度は、 $2.07\text{mW/cm}^2$ であり、ウェヴ下部での強度は $1.83\text{mW/cm}^2$ であった。試験結果を表

7に示す。

表6

実施例	22	23	24	25	26	27
B A	80	70	70	80	70	70
NN DMA	20	30	30	20	30	30
B 6 0	40	40	60	40	40	60
トーン0240	0	0	0	20	20	20
エポネックス1510	40	40	40	40	40	40
KB-1	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
IRG1010	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
D I C Y	3	3	3	3	3	3
2 M Z アジン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
C15-250	2	2	2	2	2	2
M 5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5

表7

実施例	22	23	24	25	26	27
90°剥離 (N/dm)	120	72	22	72	92	8.8
初期引っ張り強さ (MPa)	0.1	1.3	2.1	0.1	0.9	1.5
初期伸び率 (%)	194	611	466	789	757	471
硬化後の引っ張り強さ (MPa)	234	494	603	48	239	379
硬化後の伸び率 (%)	398	209	165	607	430	306
流れ (mm)	6.5	2.0	2.0	26	17.5	6.0

### 実施例28～38

表8に示すような様々なポリカプロラクトンポリオールを使用したこと以外は実施例19と同様にして、本実施例を調製した。他の材料の量は、同様のままでB A-8 0部、NN DMA-2 0部、エポン1001-8 0部、KB-1-0.1 6部、D I C Y-1.2部、C15-250-4部、M 5-4部であった。本組成物中には、B 6 0を使用しなかった。硬化するための合計エネルギーは、 $654.6 \text{ mJ/cm}^2$ である。

り、ウェヴ上部では $341 \text{ mJ/cm}^2$ 、ウェヴ下部では $310 \text{ mJ/cm}^2$ であった。ウェヴ頂点での強度は、 $1.87 \text{ mW/cm}^2$ であり、ウェヴ下部での強度は、 $1.66 \text{ mW/cm}^2$ であった。試験結果も表8に示す。

表8

実施例	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
トーン0200	—	10	20	—	—	—	—	—	—	—	—
トーン0240	—	—	—	10	20	—	—	—	—	—	—
トーン0230	—	—	—	—	—	10	20	—	—	—	—
トーン0240	—	—	—	—	—	—	—	10	20	—	—
トーン0260	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	20
試験A	55.7	315	672	175	371	140	80.6	109	193	91.1	—
試験B	3.5	4.4	2.8	3.5	4.3	3.8	5.0	2.1	5.1	4.9	—
試験C	0.1 <sup>+</sup>	0.2 <sup>+</sup>	0.1 <sup>+</sup>	0.3 <sup>+</sup>	0.2 <sup>+</sup>	0.4 <sup>+</sup>	0.3 <sup>+</sup>	0.5 <sup>+</sup>	0.4 <sup>+</sup>	0.7 <sup>+</sup>	—
試験D	792	134	133	644	64	1009	84	954	65	797	—
試験E	2.7	3.2	14.9	2.9	3.9	3.8	4.1	4.1	6.3	5.4	—
試験F	84	30	7	22	10	35	11	18	5	9	—
試験G	70	85	88	88	87	85	85	87	86	92	—
試験H	10	22	23	18	24	15	19	7	9	4	—
試験I	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—

+ : 試料は破壊しなかった(ピーク伸び率を報告する。)。

試験A : 90°剥離(N/dm)

試験B : 硬化後のオーバーラップ剪断強度(MPa)

試験C : 初期引っ張り強さ(MPa)

試験D : 初期伸び率(%)

試験E : 硬化後の引っ張り強さ(MPa)

試験F : 硬化後の伸び率(%)

試験G : 硬化後の硬度 : ショアーA(ショアーA硬度試験機により測定)

試験H : 流れ(mm)

試験I : 塗料接着性

### 実施例39～42

本実施例では、ポリエスチルポリマー(ダイナポルS1402)およびポリカプロ

ラクロンポリマー(トーン300およびトーンP767E)を用いてシート材料を調製してシート材料の特性を変えた。基本組成は、いずれの実施例でも同じであるが、表9に示すように、異なる量のポリマーを添加した。基本組成で使用した材料は、BA-80部、NNDMA-20部、エポン1001-80部、KB-1-0.16部、D

I C Y-2.8部、H I N P-1.2部、C15-250-4部、M 5-4部およびC B r<sub>4</sub>-0.4部であった。ポリマーをB A、N N D M Aおよびエポキシと混合し、場合により約70°Cに加熱してポリマーを溶融し、溶融溶液を形成した。残りの成分（触媒、促進剤、光重合開始剤およびフィラー）を、（室温まで冷却した）溶液に高剪断ミキサーを用いて添加して脱気した。ウェヴ上部341 m J/cm<sup>2</sup>およびウェヴ下部310 m J/cm<sup>2</sup>、合計硬化エネルギー654.6 m J/cm<sup>2</sup>を用い、実施例19の記載と同様にしてシート（2.0 mm厚）を調製した。ウェヴ上部での強度は、1.87 m W/cm<sup>2</sup>であり、ウェヴ下部での強度は、1.66 m W/cm<sup>2</sup>であった。実施例43および44については、ウェヴ上部343 m J/cm<sup>2</sup>およびウェヴ下部304 m J/cm<sup>2</sup>で、合計硬化エネルギーは6.5 m J/cm<sup>2</sup>であった。ウェヴ上部での強度は、2.07 m W/cm<sup>2</sup>であり、ウェヴ下部での強度は、1.83 m W/cm<sup>2</sup>であった。

表9

実施例	3 9	4 0	4 1	4 2	4 3	4 4
トーン300	—	10	20	—	—	—
トーンP767E	—	—	—	5	—	—
ダイナポルS1402	—	—	—	—	5	10
試験A	56	59.5	35	63	59.5	23.4
試験B	3.5	2.6	0.7	2.2	2.6	3.4
試験C	0.1	1.0	1.1	1.5	1.0	1.2
試験D	792	833	630	943	833	832
試験E	2.7	2.9	2.0	1.6	2.9	1.4
試験F	84	115	340	212	115	150
試験G	70	82	80	86	82	83
試験H	10	4	18	5	4	3
試験I	100	100	100	100	100	100

注：試験については、表8の下に示されている。

#### 実施例45～47並びに比較例C1およびC2

組成をB A-60部、N V C-40部、エポネックス1510-80部、アクリロイドB60-80部、KB-1-0.16部、D I C Y-6部、2 M Z アジン-3部、M 5-4.5部としたこと以外は実施例19の記載と同様にして、1.5 mm厚の熱硬化性

感圧接着シート材料を調製した。シートを硬化するのに使用した合計エネルギーは、ウェヴ上部での強度 $2.07\text{ mW/cm}^2$ 、およびウェヴ下部での強度 $1.83\text{ mW/cm}^2$ で $647\text{ mJ/cm}^2$ （ウェヴ上部で $343\text{ mJ/cm}^2$ 、ウェヴ下部で $304\text{ mJ/cm}^2$ ）であった。

ポリエステルのシリコーン被覆した側に材料を塗布した実施例4.6以外は、表1.0に示す様々な熱硬化性フィルムを、手でシートにラミネートした。その後、シートを硬化して、窪んだオーバーラップジョイント（約 $90^\circ$ で冷圧延した2枚の鋼板ストリップを曲げ、ストリップを合わせてスポット溶接して、ステップジョイントのある溝を形成することにより作製されたU型の溝）に定着させて、 $177^\circ\text{C}$ 、20分で熱硬化した。平滑な表面を有する実施例に塗装をし、上記の塗料接着性試験に従って、フィルムへの塗料接着性について評価した。試験結果

を表1.0に示す。

表10

実施例	フィルム	硬化後の外観	塗料 接着性(%)
45	0.05mm厚ポリイミドフィルム [アライド・シグナル(Allied Signal)製アピカル(Apical) 200AV]	優れたシールを有する 平滑な表面	95
46	1つの側にシリコーン被覆した 0.05mm厚2軸延伸ポリエステル [コートールズ・パフォーマンス ・フィルムズ(Courtaulds Performance Films)製シリコーン (Silicone)CT200GA]	優れたシールを有する 平滑な表面	100
47	0.076mm厚2軸延伸ポリエステル フィルム[アイ・シー・アイ・フィルムズ製メリネックス(Melinex) 605]	優れたシールを有する 平滑な表面	100
C1	0.05mm厚ポリ塩化ビニル フィルム	しわがよって撓んだ フィルム；優れたシール性	*
C2	0.05mm厚2軸延伸ポリプロ ピレンフィルム	加熱中に縮んだフィルム； 乏しいシール性	*

\* : 塗装せず

実施例48～50

乾燥空気雰囲気下、以下の材料 [エポン828 200g、IEM(ダウ・ケミカル・カンパニー製) 10.06g、およびジブチル錫ジラウレート6滴] を、メカニカルスターラー、還流冷却器および温度計を装備した500mL3つ口丸底フラスコに入れて、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(OGEBA)と2-イソシアナトエチルメタクリレート(IEM)との付加物を調製した。残留イソシアナートが赤外線分析で検知できなくなるまで、フラスコを65℃に加熱した油浴中で約5時間浸漬した。反応生成物(DGEBA/IEM付加物)を、室温まで冷却して、褐色容器内に入れた。BA/NVC=50/50混合物を、

約50℃に加熱して、溶液を形成した。混合物(MIX)は、BA/NVC溶液

400部、BA600部およびエポン1001 1000部を混合することにより調製した。さらに、混合物を、表11に示すようなフィラーおよび触媒でコンパウンド化して、実施例19の記載と同様にして、2.0mm厚のシートを調製した。シートは、粘着性が実質上なかった。表11の試験データは、シート材料の剛さが、溶融流れ特性に悪影響を及ぼさずにかなり向上したことを見ている。

表11

実施例	48	49	50
MIX	1400	2000	200
KB-1	0.7	0.7	0.7
IRG1010	0.7	0.2	0.2
DICY	24.5	3.5	3.5
HINP	8.75	1.25	1.25
CBr <sub>4</sub>	5.6	0.8	0.8
C15-250	28	4	4
M5	35	5	5
DGEBA/IEN付加物	0	5	10
溶融流れ	3	3	3
硬化後のオーバーラップ剪断*	836	777	700
剛さ比 <sup>++</sup> ：トルク/粘弾性 (インチポンド)	0.0/0.0	0.24/0.08	1.53/0.29

\* : 破損物すべてが凝集した（結果は、平方インチ当たりのポンドで表されている。）。

++ : 剛さ比は、モンサント (Monsanto) MDR (可動性ダイ粘度計) で算出した（測定条件：0.5°で振動しながら、177°C、30分間）。

### 実施例51～60

BA、NNDMA、エポキシ樹脂およびポリビニルブチラールを表12に示された量で溶液を形成するまで混合することによって、熱硬化性シートを調製した。次いで、フィラー（炭酸カルシウム20部）、エポキシ硬化剤（表12中）、光重合開始剤（0.2部）、および連鎖移動剤（3-メルカプトプロピオン酸0.1部）を、高剪断ミキサーを用いて添加した。混合物を、その後、脱気して、実施

例19の記載と同様にして、0.4 mmの厚さに塗布した。シートを光硬化するための合計エネルギーは、ウェヴ上部および下部での強度約 $0.5 \text{ mW/cm}^2$ で、 $800 \text{ mJ/cm}^2$ であった。その後、各組成物のシート部分を、 $140^\circ\text{C}$ で30分間熱硬化した。その後、熱硬化前後の引っ張り強さについてシートを評価した。結果を表13に報告する ( $\text{kg/cm}^2$ )。シートの粘着性も報告する。わずかに流動した実施例55を除いて、実施例はいずれも、十分な流れを有していた。データは、ポリ(ビニルブチラール)によって、粘着性および引っ張り強さがどれだけ変化できるかを示している。

表12

実施例	B A	NNDMA	EPIKOTE 828	EPIKOTE 1001	BUTVAR B79	BUTVAR B76	DICY	2MAOK
5 1	80	20	10	60	20	0	6	2
5 2	80	20	10	60	40	0	6	2
5 3	80	20	10	60	50	0	6	2
5 4	80	20	10	60	80	0	6	2
5 5	80	20	10	60	0	40	6	2
5 6	80	20	20	130	40	0	10	4.5
5 7	80	20	30	170	40	0	14	6
5 8	80	20	10	60	0	0	6	2
5 9	80	20	10	60	5	0	6	2
6 0	80	20	10	60	120	0	6	2
6 1	80	20	0	5	40	0	1.4	0.6
6 2	80	20	4	16	40	0	1.4	0.6
6 3	80	20	100	400	40	0	35	15

表13

実施例	粘着性	引っ張り強さ <sup>+</sup>	引っ張り強さ <sup>++</sup>
5 1	粘着性なし	32.6	79.9
5 2	粘着性なし	68.1	96.5
5 3	粘着性なし	81.8	111.1
5 4	粘着性なし	86.6	147.0
5 5	粘着性なし	70.9	97.2
5 6	粘着性なし	55.8	103.0
5 7	粘着性なし	33.4	104.1
5 8	粘着性あり	6.3	41.0
5 9	粘着性あり	4.8	32.4
6 0	N T	N T	N T
6 1	粘着性あり	75.8	82.0
6 2	粘着性あり	73.4	80.7
6 3	評価せず	評価せず	評価せず

+ : 熱硬化前

++ : 熱硬化後

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年10月26日

【補正内容】

#### 請求の範囲

1. a) 第一および第二の主要表面を有し、その厚さのほぼ全体に亘って潜伏熱硬化性感圧接着剤を含んで成り、および第一主要表面において感圧接着剤特性を表す分割された硬化性シート材料を提供すること、  
b) シート材料の第一主要表面を、シート材料の第二表面を露出させたままで、恒久性基材または暫定基材に接触および接着すること、  
c) 初め、シート材料の実質上厚さ方向で制御されたマス流動が可能となるよう、該シート材料を実質上熱硬化および実質上硬化して、シート材料の第二表面と、それに接着した恒久性基材または暫定基材との間に実質上平滑な転移を提供すること、および  
d) 硬化シート材料を暫定基材に接着する場合には、前記硬化シート材料を前記基材から外した後、シート材料の第一主要表面を恒久性基材に固定することの工程から構成される恒久性基材にトポグラフィー特徴を与える方法。
2. 上記工程b) が、恒久性基材へシート材料の第一主要表面を接触および接着させることを伴う請求項1に記載の方法。
3. 上記工程c) が、シート材料を加熱することで達成される請求項1に記載の方法。
4. 上記工程c) が、シート材料を、その弾性率を下げるのに十分な温度に加熱し、それにより制御されたマス流動を可能とした後、シート材料をより高い温度に加熱することにより達成され、その結果、シート材料を実質上熱硬化および実質上硬化する請求項3に記載の方法。
5. 工程c) の前に、シート材料の第二主要表面を塗装する工程をさらに含んで成る請求項1に記載の方法。
6. 工程c) の後で、シート材料の第二主要表面を塗装する工程をさらに含んで成る請求項1に記載の方法。
7. 熱硬化性感熱接着剤が、室温で感熱接着特性を表す請求項1に記載の方法

8. シート材料が、その厚さの実質上全体に亘って熱硬化性感熱接着剤を含んで成る請求項1に記載の方法。

9. 熱硬化性感熱接着剤が、i) アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを含んで成るプレポリマーまたはモノマーシロップ、ii) エポキシ樹脂、iii) 光重合開始剤、およびiv) エポキシ樹脂用熱活性化硬化剤から構成される出発材料の光化学反応生成物を含んで成る請求項1に記載の方法。

10. 出発材料が、連鎖移動剤をさらに含んで成る請求項9に記載の方法。

11. 熱硬化剤感熱接着剤が、

a) アルキル基が約4～12個の炭素原子から構成されるアルキルアクリレートもしくはメタクリレートを含んで成るプレポリマーまたはモノマーシロップ100重量部、

b) エポキシ樹脂25～120重量部、

c) 光重合開始剤0.01～5重量部、および

d) 前記エポキシ樹脂用の熱活性化硬化剤0.1～20重量部

から構成される出発材料の光化学反応生成物を含んで成る請求項9に記載の方法

。

12. プレポリマーまたはモノマーシロップが、アルキルアクリレートもしくはメタクリレートと共に重合し得る強化モノマーをさらに含んで成る請求項11に記載の方法。

13. 強化モノマーが、アクリル酸、イソボルニルアクリレート、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピペリドン、N,N-ジメチルアクリルアミドおよびアクリロニトリルからなる群より選ばれる請求項12に記載の方法。

14. プレポリマーまたはモノマーシロップが、エポキシ官能性モノマーをさらに含んで成る請求項9に記載の方法。

15. エポキシ官能性モノマーが、グリシジルメタクリレートおよびグリジジルアクリレートからなる群より選ばれる請求項14に記載の方法。

16. プレポリマーまたはモノマーシロップが、アルキルアクリレートもし

くはメタクリレート約50～約98重量部、および同様に強化モノマー約50～約5重量部を含んで成る請求項12に記載の方法。

17. エポキシ樹脂が、フェノール系エポキシ樹脂、ビスフェノール系エポキシ樹脂、水素化工エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、およびハロゲン化工エポキシ樹脂からなる群より選ばれる請求項11に記載の方法。

18. 出発材料が連鎖移動剤をさらに含んで成る請求項11に記載の方法。

19. シート材料が、エンブレムもしくは記章または装飾要素の形態であり、かつ恒久性基材が、下塗りされたまたは下塗りされていない金属である請求項1に記載の方法。

20. シート材料が、テープの形態であり、かつ恒久性基材が下塗りされたまたは下塗りされていない金属である請求項1に記載の方法。

21. 恒久性基材が、自動車車体の下塗りされたまたは下塗りされていない金属部分である請求項1に記載の方法。

22. 熱可塑性フィルムがポリイミドフィルムである請求項1に記載の方法。

23. 熱可塑性フィルムが2軸延伸ポリエステルフィルムである請求項1に記載の方法。

24. 熱可塑性フィルムの厚さが約0.025～約0.5mmである請求項1に記載の方法。

25. 熱可塑性フィルムの厚さが約0.05～約0.25mmである請求項1に記載の方法。

26. シート材料がポリカプロラクトンを含んで成る請求項1に記載の方法。

27. シート材料が不織布を含んで成る請求項1に記載の方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 94/11330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C09J4/06 C09J7/02 // (C09J4/06, C08F283:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 359 373 (FSK K. K.) 21 March 1990 see claims 1,2,7 ---	1-21
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9228, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 92-229909 & JP,A,4 153 285 (NITTO DENKO CORP) 26 May 1992 see abstract ---	1-21
A	EP,A,0 386 909 (3M) 12 September 1990 cited in the application -----	1-15

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- '&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  18 January 1995	Date of mailing of the international search report  16.02.95
--	--

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 3818 Patenttaan 3  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Oudot, R

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

Intern. Appl. Application No.  
**PCT/US 94/11330**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0359373	21-03-90	JP-A-	2032181	01-02-90
		US-A-	5118567	02-06-92
		US-A-	5110388	05-05-92
		US-A-	5356949	18-10-94
EP-A-0386909	12-09-90	AU-B-	615136	19-09-91
		AU-A-	4989590	13-09-90
		CA-A-	2009566	09-09-90
		JP-A-	2272076	06-11-90
		US-A-	5086088	04-02-92

## フロントページの続き

(51)Int.CI. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	
C 0 9 J 7/02	J J L	6904-4 J	C 0 9 J 7/02	J J L
	J J W	6904-4 J		J J W
	J K A	6904-4 J		J K A
	J K L	6904-4 J		J K L
7/04	J H W	6904-4 J	7/04	J H W
163/00	J F K	8416-4 J	163/00	J F K
163/10	J B T	8416-4 J	163/10	J B T
(72)発明者 キタノ、シュウイチ アメリカ合衆国55133-3427、ミネソタ州、 セント・ポール、ポスト・オフィス・ボック クス 33427番（番地の表示なし）				
(72)発明者 イトー、アキラ アメリカ合衆国55133-3427、ミネソタ州、 セント・ポール、ポスト・オフィス・ボック クス 33427番（番地の表示なし）				
(72)発明者 ウィレット、ペギー・エス アメリカ合衆国55133-3427、ミネソタ州、 セント・ポール、ポスト・オフィス・ボック クス 33427番（番地の表示なし）				
(72)発明者 タミー、マイケル・エル アメリカ合衆国55133-3427、ミネソタ州、 セント・ポール、ポスト・オフィス・ボック クス 33427番（番地の表示なし）				